平成２５年度　修　士　論　文

ZnO/Si 系太陽電池の作製と高性能化に関する研究

指導教員　　三浦　健太　准教授

群馬大学大学院工学研究科

電気電子工学専攻

金本　直弘

目次

第 1 章　緒言 1

1-1　研究背景 1

1-2　研究概要・目的 3

1-3　本論文の構成 4

第 2 章　ZnO 薄膜の作製及び評価 5

2-1　はじめに 5

2-1-1　ZnO 透明導電膜 5

2-2　試料作製 6

2-2-1　スパッタリング法 6

2-2-2　RF マグネトロンスパッタリング装置 7

2-2-3　試料作製手順 8

2-3　EPMA(Electron Probe Micro Analyzer)について 9

2-3-1　原理 9

2-3-2　測定結果 11

2-4　ZnO 薄膜の光学的特性の評価方法 12

2-4-1　透過率 12

2-4-2　反射率 12

2-5　ZnO 薄膜の電気的特性の評価方法 13

2-5-1　ホール効果(van der Pauw 法) 13

2-5-2　抵抗率・ホール移動度・キャリア密度算出式 14

2-6　ZnO 薄膜の光学的特性の評価結果 15

2-7　ZnO 薄膜の電気的特性の評価結果 17

2-8　まとめ 18

第 3 章　ZnO/Si 系及び ZnO/SiO_2/Si 系太陽電池の作製及び評価 19

3-1　はじめに 19

3-1-1　pn 接合太陽電池の発電原理 20

3-2　試料作製 21

3-2-1　試料作製手順 21

3-2-2　真空蒸着装置 23

3-3　太陽電池の評価方法 27

3-3-1　電流-電圧測定 27

3-3-2　AFM(Atomic Force Microscope)による ZnO 薄膜の表面観察 28

3-3-3　XRD(X-ray diffraction)による ZnO 薄膜の結晶性評価 29
3-4　太陽電池の評価結果 31
3-4-1　電流-電圧測定結果(Al ワイヤ本数別) 31
3-4-2　電流-電圧特性結果(裏面電極別) 33
3-4-3　電流-電圧特性結果(SiO_2 成膜時間別) 35
3-4-4　ZnO 薄膜の表面観察結果 39
3-4-5　ZnO 薄膜の結晶性評価結果 42
3-5　まとめ 44

4 章　結言 46

謝辞 48

参考文献 49

第 1 章　緒言

1-1　研究背景

現在、世界は生活水準向上によるエアコンなどの家電用品の使用の増加に伴い、我々の生活には電気は欠かせないものとなっている。その電気は各々の発電方法より作られる。例えば、火力発電には石油・石炭・天然ガスといった化石燃料を使用している。化石燃料は無尽蔵ではなく、燃焼する際に CO_2 が排出される。そのため、化石燃料の枯渇と CO_2 の温室効果による地球温暖化が問題となっている。

地球温暖化は太陽からの入射エネルギー(主として可視光線)が地球上で吸収され、これが赤外線として宇宙に放射される際に、温室効果ガスによって吸収されることによって生じる現象である。温室効果の約 6 割が水蒸気によるもので、水蒸気の効果を除いた分の約 6 割以上が CO_2 によるものである。産業革命前には大気中の CO_2 濃度は 270[ppm](1[ppm] = 0.1[%])であった。その約 2 倍にあたる 550[ppm]以内に抑え、CO_2 排出量を 100 年後には現在の半分、200 年後には数分の一にしなければならないと議論されている【1-1】

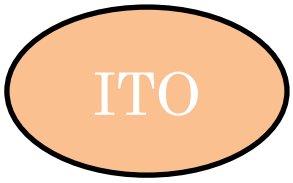
化石燃料枯渇の原因として人口増加や発展途上国の経済成長・生活水準の向上が考えられる。このため、エネルギー消費が急激に増加している。エネルギー消費を地域別にみると、先進国全体では、旧ソ連の崩壊や先進国の低い人口増加率と省エネ技術の発達などにより 1965 年には全体の 69.0[%]だったのが 2008 年には全体の 48.8[%]へと 20[%]以上低下している。一方、発展途上国の特にインドと中国のエネルギー消費量が、経済発展と人口そのものの増加により飛躍的に増えている。しかし、先進国は全体の割合は減っているものの、消費量は増加している【1-2】。

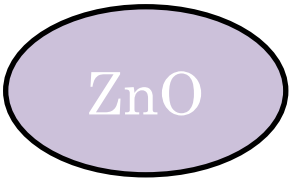
また、2011 年 3 月 11 日に起きた東日本大震災の影響で、福島第一原子力発電所では、運転中であった 1 号機～3 号機が停止後の炉心の冷却に失敗し、炉心を損傷する事故（過酷事故）が起きた。そのため、電力不足に伴う計画停電や放射性物質の漏えいが起こり、原子力発電の安全性や放射性物質に対する不安が一気に高まった【1-3】。このことから、原子力に頼らない安全な発電方法に対する意識が高まっている。

このような理由で、近い将来に化石燃料を使用せず、安全な発電方法が必要不可欠なものになりつつある。その発電方法の一つとして注目されているのが太陽光発電である。太陽電池の生産量はここ数年で急激に増加している。これは環境問題への関心が高まり需要が増加しているためだと考えられる。今後も太陽電池の生産量は増加していくと考えられる。しかし、生産量は増加しているが太陽光発電はその他の発電と比べるとあまり普及しておらず、発電量の割合は全体の 1[%]に満たない【1-2】。そのため普及に向けて今後さらなる改良・開発を進め、性能向上が求められている。

現在の透明電極には ITO(酸化インジウムスズ)が多く使用されている。ITO は太陽電池にだけでなく、液晶パネルや有機 EL などの FPD（フラット・パネル・ディスプレイ）向け

の電極としても利用されている。また近年、これらの普及によっても使用量が増大しているので、希少金属であるインジウムの枯渇や価格の高騰が懸念されている。また、インジウムには毒性による人体への影響やリサイクル時、廃棄時の環境への懸念がある。そのため、ITO に代わる新しい材料が求められている。そこで、代替材料として期待されているのが ZnO(酸化亜鉛)である。ZnO の主成分である亜鉛はインジウムに比べ、資源は豊富なため、比較的安価であり、インジウムのように毒性がない。また可視光にて透明で導電性もある。さらに、ZnO は半導体としての特性も持っており、シリコンと組み合わせることにより、容易に pn 接合が可能となる。シリコンもインジウムと同様に近年使用が増加しており、価格の高騰が懸念されている。そのため ZnO を使用する事により、シリコンの使用量とコストの両方の削減が期待できる。太陽電池の ITO の代替材料としての普及・高性能化に向けて期待されている。





利点

・熱耐性・化学的に安定した高い透過率と低い抵抗率を持つ

欠点

・主成分であるインジウムが希少金属であるため高価及び枯渇の懸念
・インジウムは人体に有害

利点

・主成分である亜鉛が比較的資源が豊富で安価
・亜鉛は人体に無害

欠点

・ITO より透明導電膜として多少性能が劣る
・熱耐性・化学的安定性が ITO に劣る

図 1-1：ITO と ZnO の特徴と比較

1-2　研究概要・目的

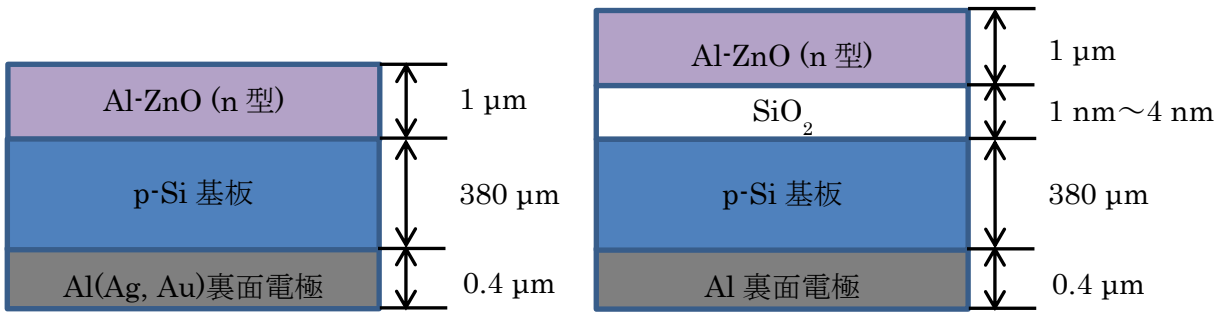
本論文では RF マグネトロンスパッタリング法を用いて ZnO 薄膜を成膜し、ZnO 薄膜を太陽電池用透明導電膜兼 n 層としての作製及び評価について述べる。成膜時のスパッタリングガスには Ar と H_2 の混合ガスを導入した。また、ZnO 薄膜には共スパッタリングにより Al ドープを行っている。この Al はワイヤ(長さ：10[mm]、直径：1[mm])を 0～6 本と変化させることで、ドープ量を変化させた。詳しいスパッタリング条件は後に記述する。以上の条件で ZnO 薄膜の評価及び ZnO 薄膜を用いた太陽電池の評価を行った。

また、目標としては本研究室の従来の結果で得られている光学的特性を維持し、電気的特性の向上と太陽電池特性の向上を目指す。透明導電膜は可視光領域(380[nm]～780[nm])での透過率が 80[%]以上、抵抗率が 1.0×10^{-3}[Ωcm]以下と定義されている【1-4】。そのため、透過率は 80[%]以上、反射率は本研究室の従来の結果である 10 数[%]を目標値とした【1-5】。

電気的特性については、抵抗率・ホール移動度・キャリア密度の 3 つのパラメータを評価する。目標値として、抵抗率は 10^{-4}[Ωcm]オーダー、ホール移動度は 30～50[cm^2/Vs]程度、キャリア密度は 1.0×10^{21}[cm^{-3}]程度とした。これらの数値は文献の ZnO 薄膜の値を参考にした【1-4】。

太陽電池特性については、図 1-2(a)と(b)の 2 種類の構造について電流-電圧特性測定を行なった。(a)は裏面電極を Al、Ag、Au の 3 種類を使用し、比較を行った。また、(b)は一部の作製条件のみで SiO_2 の導入を行った。そして変換効率・FF(フィルファクタ)の算出及び評価を行った。さらに、SiO_2 を導入したことによる効果を調べるために、ZnO 薄膜の表面観察と結晶性評価を行った。

本研究では、これら諸特性で目標値の達成可能な成膜条件を探索し、ZnO 薄膜及び太陽電池の性能向上を目指す。



(a)ZnO/Si 系太陽電池　　(b)ZnO/SiO_2/Si 系太陽電池

図 1-2：太陽電池構造

1-3　本論文の構成

第 1 章は緒言である。
第 2 章は ZnO 薄膜の作製及び評価について述べる。
第 3 章は ZnO/Si 系及び $ZnO/SiO_2/Si$ 系太陽電池の作製と評価について述べる。
第 4 章は結言である。

第 2 章　ZnO 薄膜の作製及び評価

2-1　はじめに

この章では、ZnO 薄膜の作製及び評価方法について述べる。太陽電池用の透明電極として使用するには高い透明性と導電性の両立が必要不可欠である。そのため、評価方法としては分光光度計による透過率・反射率及びホール効果測定(van der Pauw 法)による抵抗率・ホール移動度・キャリア密度の測定及び評価を行う。光学的特性である透過率・反射率は本研究室の従来の結果より、透明導電膜としての数値は達成できている【2-1】。しかし、電気的特性である抵抗率は透明導電膜の値としては多少劣る数値となっていた【2-2】。本研究では、電気的特性向上を図るためにスパッタリングガスとして Ar と H_2 の混合ガスを導入した。加えて、さらなる低抵抗化のために Al ワイヤを 1～6 本と変化させて試料の作製と評価を行った。

2-1-1　ZnO 透明導電膜

ZnO(酸化亜鉛)は、室温で約 3.3[eV]のバンドギャップエネルギーを持つ直接遷移の n 型半導体である。また、原材料の ZnO は資源的に豊富で、比較的安価で毒性のない材料である。さらに、透明導電膜において 80[%]以上の高い可視光透過率を有し、かつノンドープにおいて 10^{-4}[Ωcm]台の抵抗率を実現できる。しかし、熱安定性が低いのでドナー不純物を添加して実用的な ZnO 透明導電膜を実現している。キャリアの起源は、外因性ドナー及び真性ドナー(酸素空孔や原子間金属元素)と考えられ、低抵抗を実現可能なドナーとして Al、Ga、Sc、Si、F 等の不純物が報告されている。また、マグネトロンスパッタリング法、化学気相成長(CVD)法、有機金属化学気相成長(MOCVD)法、化学ビーム(CBD)法等の各種成膜法を用いて成膜が可能である。応用面では、1990 年代に CIS($CuInSe_2$)やアモルファスシリコン薄膜太陽電池等への採用やテクスチャ構造の形成が報告され、ZnO 透明導電膜を使用した太陽電池等への応用が脚光を浴びている【2-3】。

2-2　試料作製

2-2-1　スパッタリング法

スパッタリング法とは、まず装置のチャンバ内を真空状態にしてその中にスパッタリングガスを導入し、電力をかけることによってスパッタリングガスをプラズマ状態にする。そして、イオン化したスパッタリングガスを高電界によって運動させる。それにより、ターゲットに衝突し、ターゲットが弾き出される。弾き出されたターゲットが試料に付着することで成膜を行う方法である。

スパッタリング法の特徴として、①金属・合金・絶縁物など、様々な材料の薄膜を作製できる。②適切な条件により、複雑な組成のターゲットでもほぼ同一組成の薄膜を作製できる。③放電雰囲気中に酸素などの活性ガスを添加することにより、ターゲット物質とガス分子の混合物や化合物の薄膜を作製できる。④ターゲット投入電力とスパッタ時間の設定により、容易かつ精度よく膜厚の制御ができる。⑤大面積の基板上に均一な厚さの膜厚を作製するのに適している。⑥スパッタ粒子の運動に対する重力の影響は無視できるので、ターゲットと基板の位置関係に制限がない。⑦通常用いられる圧力では、基板への膜の吸着力が強く、真空蒸着法の 10 倍以上である。またターゲット粒子は、その高いエネルギーにより膜成長面で表面拡散を起こし、固く緻密な膜となる。更にそのエネルギーにより膜は比較的低い温度の基板上でも結晶膜となりやすい、などが挙げられる【2-4】。

以下の図 2-1 にスパッタリング法のイメージ図を示す。

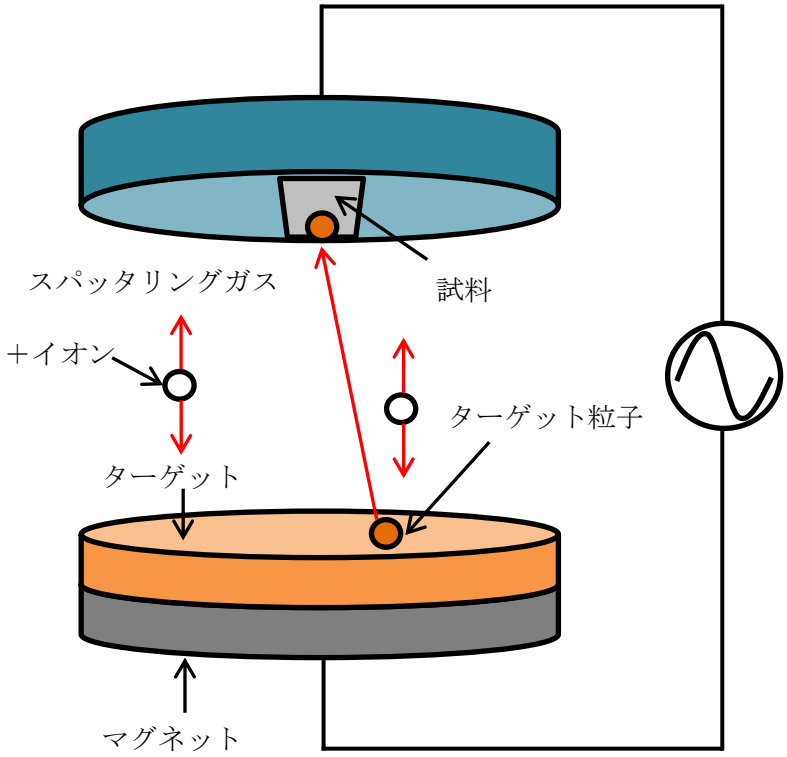


図 2-1 : スパッタリング法イメージ図

2-2-2　RF マグネトロンスパッタリング装置

本研究では ZnO 薄膜を成膜する際に、本研究室所有の RF マグネトロンスパッタリング装置(ULVAC : SH350-SE)を使用した。装置の構造は図 2-1 のようになっている。本研究ではスパッタリングガスに Ar と H_2 の 2 つの気体の導入している。この Ar と H_2 の混合比は本研究室の従来の結果より、最も変換効率が高かった条件に設定した【2-5】。さらに Al ワイヤの本数を変化させて、試料を作製した。

以下の表 2-1 に ZnO のスパッタリングの条件及び図 2-1 に RF マグネトロンスパッタリング装置の構造と Al ワイヤの共スパッタリングを示す。

表 2-1 : ZnO のスパッタリング条件

ターゲット	ZnO
導入ガス	Ar + H_2
RF 電力	75[W]
ガス総流量	Ar : H_2 = 26 : 4[sccm]
ガス圧力	約 1.0[mTorr]
成膜時間	100[min]
Al ワイヤ (長さ : 10[mm]、直径 : 1[mm])	0, 1, 2, 3, 4, 5, 6[本]
基板加熱	無

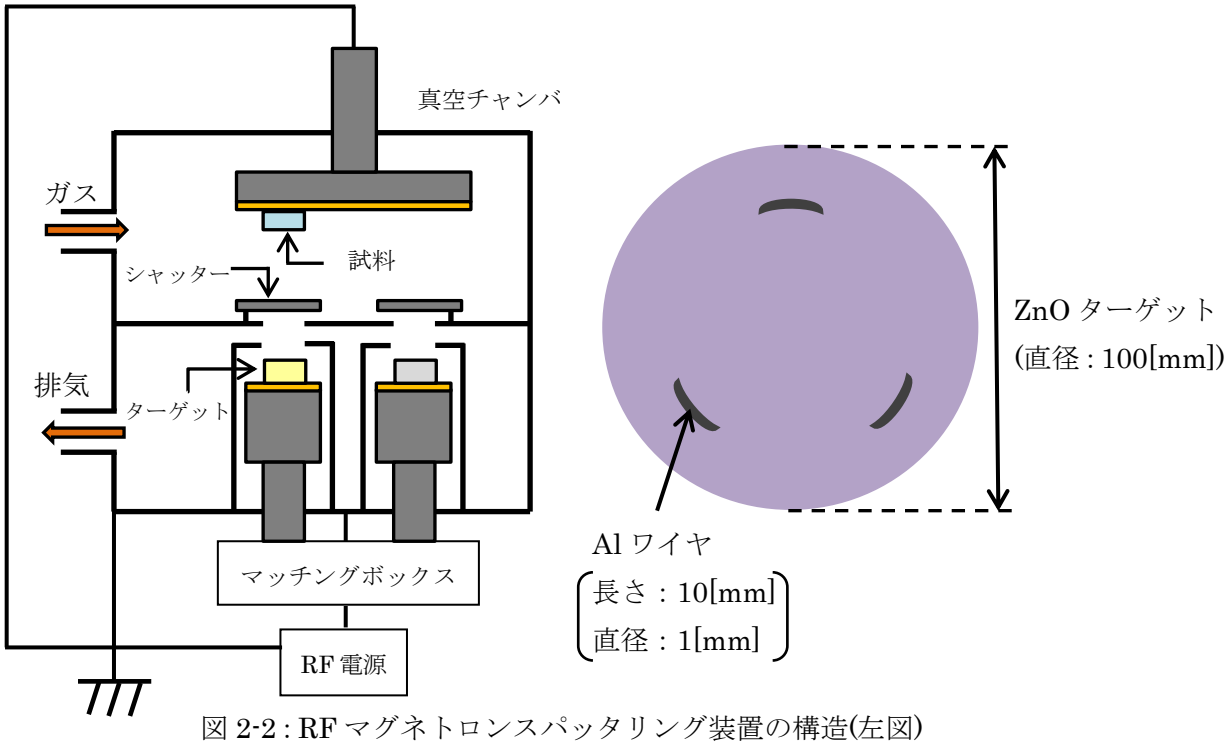


図 2-2 : RF マグネトロンスパッタリング装置の構造(左図)
と Al ワイヤの共スパッタリング(右図)

2-2-3　試料作製手順

本研究では、測定用の試料の作製を行う際に SiO_2 基板を使用した。試料作製手順は、SiO_2 基板をアセトンの入ったビーカーに入れて超音波洗浄機で 3 分間基板を洗浄する。その後、膜厚測定のために基板の端に耐熱シールを貼り付ける。次に、RF マグネトロンスパッタリング法を用いて ZnO 薄膜を基板上に約 1[μm]になるように成膜する。成膜後、膜厚測定用の耐熱シールを剥がして触針段差計により膜厚を測定する。その後、分光光度計による透過率・反射率・van der Pauw 法によるホール効果及び EPMA 測定装置による定性分析を行う。また、ホール効果測定の際に測定誤差を軽減するため、SiO_2 基板に成膜された ZnO 薄膜の大きさを一辺が約 1[cm]の正方形になるように SiO_2 基板をカットした。これについては、後のホール効果(van der Pauw 法)で詳細を記述する。

以下の図 2-3 に試料作製過程のイメージ図(SiO_2 基板)を示す。

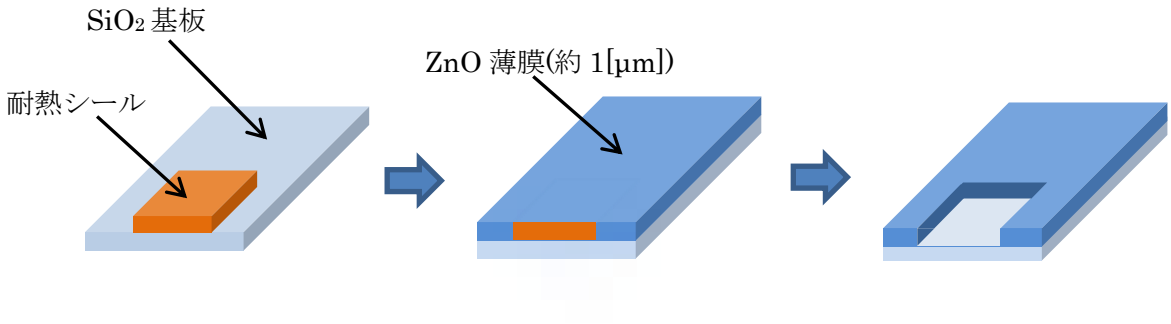


図 2-3：試料作製過程のイメージ図(SiO_2 基板)

2-3　EPMA(Electron Probe Micro Analyzer)について

2-3-1　原理

本研究で、試料の定性分析には電子線マイクロアナライザ(EPMA : Electron Probe Micro Analyzer)を用いた。EPMA は電子線を試料に照射し、そこから発生してくる特性 X 線を検出して、その物質がどのような元素で構成されているのかを同定する装置である。この装置の利点は固体試料をほぼ非破壊で分析することができることである。

加速した電子線を物質に照射(電子線による励起)を行うと、図 2-4 に示すようないくつかの反応があらわれる。本実験で最も重要なものは特性 X 線である。特性 X 線の波長と物質の原子番号との間には一定の関係があり、入射電子照射点の元素の定性分析が行われる。また、その強度を測定することで定量分析も行える。

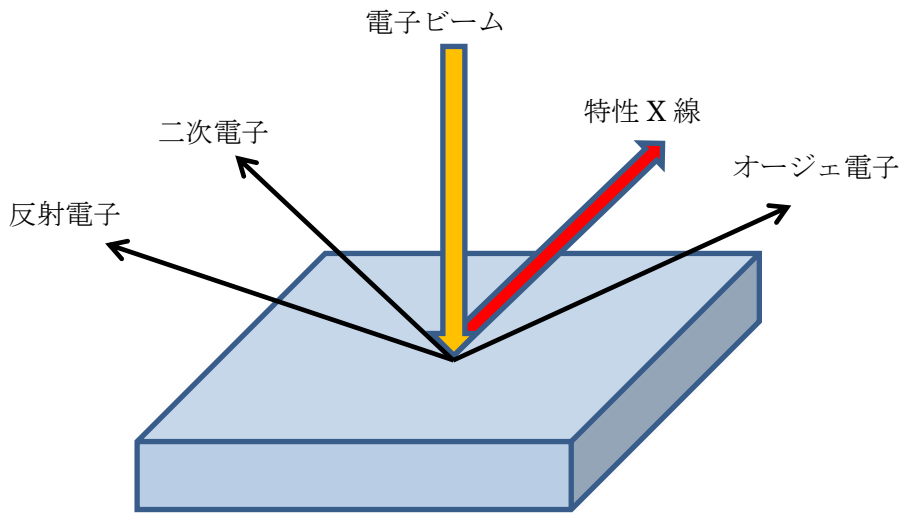


図 2-4：電子線照射による試料からの反応

真空にした装置内で電子銃から出た電子は電子レンズにより集光し、走査コイルにより試料表面上で走査される。試料から出てきた X 線は X 線検出器によって検出される。本研究で使用した EPMA の X 線検出器に用いられた分光結晶は LiF(フッ化リチウム)、ADP(二水素リン酸アンモニウム)、RAP(酸性フタル酸ルビウム)であり、面間隔はそれぞれ 2.01Å、5.32Å、13.05Å である。分光結晶を用いた X 線の検出ではブラッグの回折条件(反射条件)を利用し、X 線の波長を求める。ブラッグの回折条件の式は

$$n\lambda = d\sin\theta$$

であり、d は結晶の面間隔、θ は入射角・反射(回折)角、λ は X 線の波長、n は正の整数であらわされる。この式より、面間隔 d の既知の結晶に未知の波長の X 線を入射させて反射波の検出される角度 θ を測定すれば、λ の値が求められることがわかる。この時、$0 \leq \sin\theta \leq 1$ であるから $0 \leq \lambda \leq 2d$ となり、$\lambda/2$ より大きな d の値の結晶が必要である。図 2-5 として EPMA の基本構成を示す。【2-6】

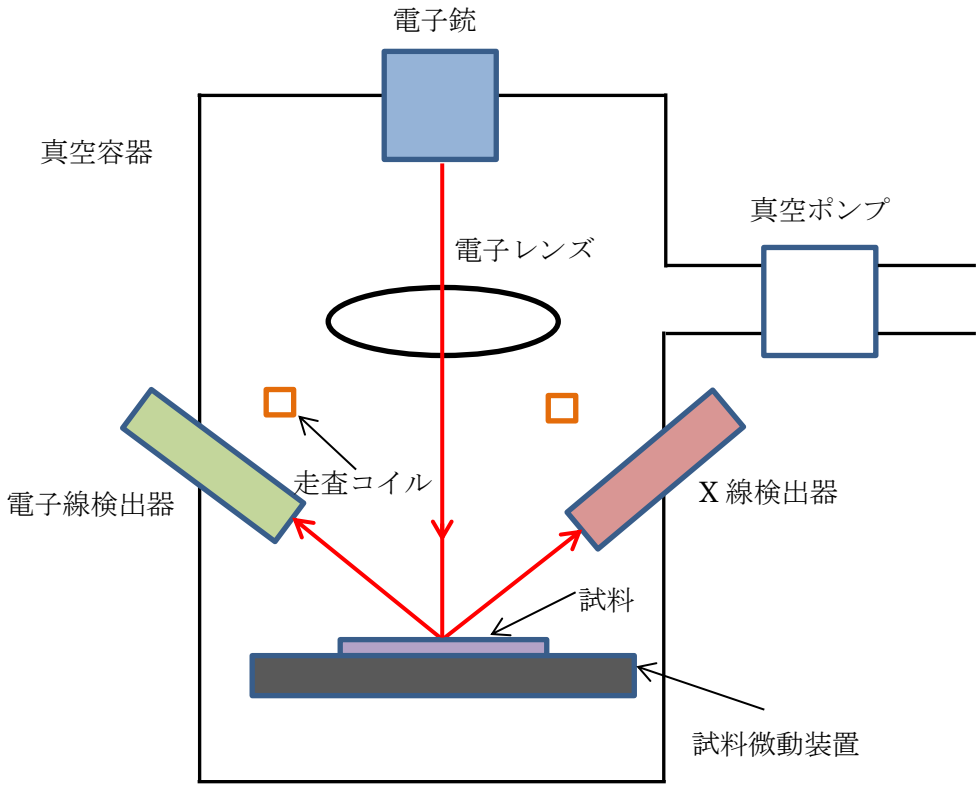


図 2-5：EPMA 内部基本構造

2-3-2　測定結果

EPMA による定性分析結果を表 2-2 に示す。Al ワイヤの本数を 1～6 本で共スパッタリングした試料において Zn、O、Al の割合を測定した。

表 2-2：EPMA による定性分析結果

Al ワイヤ本数	Zn[mol%]	O[mol%]	Al[mol%]
1	44.635%	55.161%	0.204%
2	42.503%	57.233%	0.264%
3	45.748%	53.523%	0.729%
4	40.853%	58.743%	0.407%
5	39.184%	59.996%	0.820%
6	40.376%	58.681%	0.942%

表 2-2 より、Zn と O を比較した場合、O が多くなる結果となった。ZnO はウルツ鉱構造(六方晶系)であり、配位数は最密充填構造をとる金属と比べて小さい 4 であるため、結晶構造中の正規な格子点に原子が占有することで Zn：O＝1：1 となっている【2-7】。

よって我々の試料も Zn：O＝1：1 が望ましい。ZnO のドナーは格子間亜鉛もしくは酸素空孔と言われているため、O の割合が少なくなると考えられる。しかし、作製した試料は O の割合が多くなっている。この原因として、近年浅いドナー準位の起源が H^+である可能性が指摘されており、スパッタリングガスに H_2 を導入した影響ではないかと考える【2-8】【2-9】。

Al の割合は Al ワイヤの本数が増えると増加していることがわかる。よってほぼ狙い通りの結果が得られたといえる。

2-4　ZnO 薄膜の光学的特性の評価方法

2-4-1　透過率

透過率測定には分光光度計(島津製作所：UV-3101PC)を用いた。分光光度計とは、一般的に光源から出た光を波長ごとに分ける部分(分光部)と、分光し試料に当て光の弱くなる程度を測定する部分(光度計)から成り立っている。試料に当てる光の強さを I_i とし、透過した光の強さを I_t、そして補正のため基板のない場合の透過率 A で割ると、透過率 T[%]は

$$T = \frac{I_t}{I_i} \div A \times 100 \qquad (2-1)$$

となる【2-10】。

本研究では透明導電膜の定義である透過率 80[%]以上を目標とし、評価を行った。

2-4-2　反射率

反射率測定には透過率測定と同様に分光光度計(島津製作所：UV-3101PC)を用いた。V-N 法と呼ばれる方法によって絶対反射率の測定を行った。以下の図 2-6 は絶対反射率測定の光学系統図を示す。

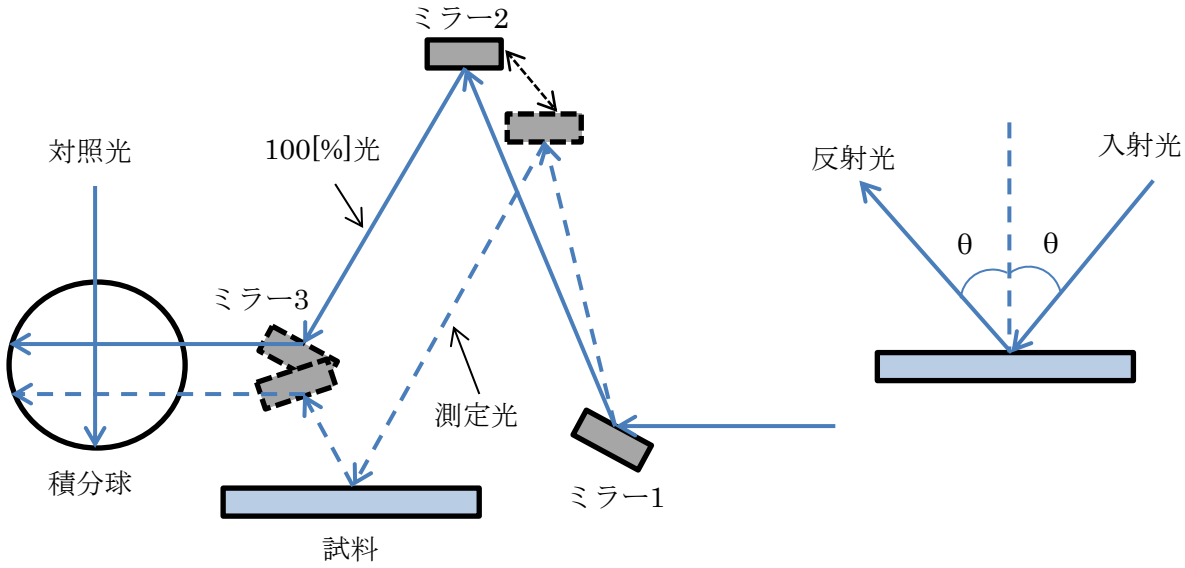


図 2-6：絶対反射率測定の光学系統図

測定原理は、まずミラー2 を移動させない状態の光路で 100[%]補正する。次にミラー2 を移動させ、さらにミラー3 を回転させる。この状態で試料を設置すると、移動してない時の全光路長、各ミラーの入射角が同一で試料での反射が加わった光路長となり、試料面の絶対反射率を測定することができる【2-10】。

2-5　ZnO 薄膜の電気的特性の評価方法

2-5-1　ホール効果(van der Pauw 法)

磁界に垂直に半導体試料を置いて磁界に垂直な方向に電流を流すと、そのどちらにも垂直な方向に起電力が生じる現象をホール効果という。これにより、半導体試料の抵抗率・ホール移動度・キャリア密度を求めることができる。

図 2-7 のように厚さ t の半導体試料を z 方向の磁場 B に置き、x 方向に電流 I を流す。するとローレンツ力によって、n 型半導体の場合は y 方向に電子が移動する。その結果、y 方向の電位差が生じる。この電圧をホール電圧 V_H と呼ぶ。

本研究では、任意の形状の試料で薄膜でも測定が可能な van der Pauw 法を用いて測定した。しかし、実際の測定において、ある程度均整の取れている形状でないと誤差が生じやすい。そのため、図 2-8 のような 1 辺が約 1[cm]の正方形試料を使用した。電極は理論上では試料の端部に置くため、四隅に設定した。この四隅の電流・電圧を測定し抵抗率・ホール移動度・キャリア密度を算出した。算出式は後に記述する。

以下の図 2-7 にホール効果原理のイメージ図(n 型半導体の場合)及び図 2-8 に van der Pauw 法における試料と電極配置を示す【2-11】。

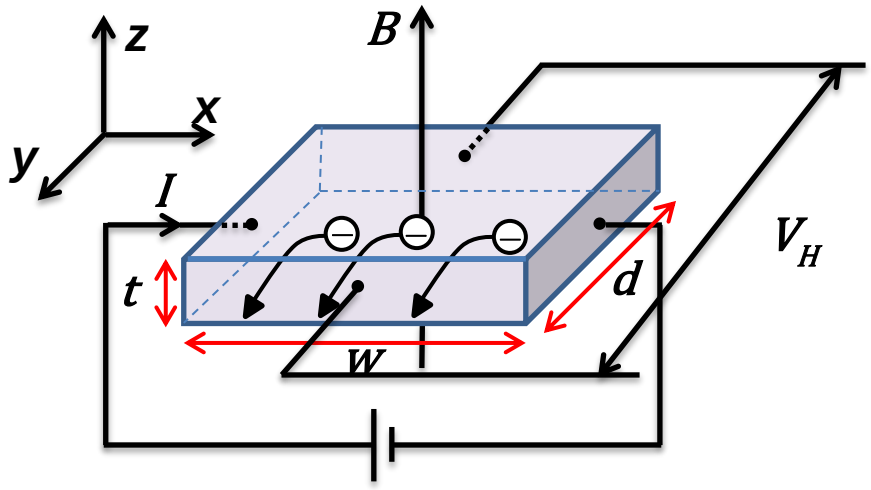


図 2-7：ホール効果原理のイメージ図(n 型半導体の場合)

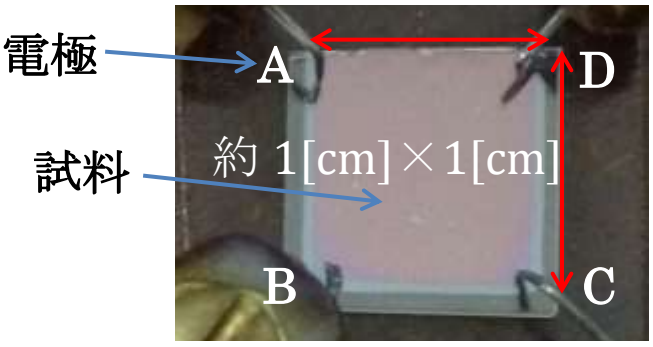


図 2-8：van der Pauw 法における試料と電極配置
(写真：群馬大学　電気電子工学科　伊藤和男研究室所有の装置)

2-5-2　抵抗率・ホール移動度・キャリア密度算出式

試料の電極配置は図 2-8 のようになっているとする。試料に垂直に磁場を加えた状態で電極 AB 間に電流 I_{AB}[A]を流すと、電極 CD 間に電圧 V_{CD}[V]が生じる。また、同様に電極 BC 間に電流 I_{BC}[A]を流すと、電極 DA 間に電圧 V_{DA}[V]が生じる。このとき

$$R_{AB,CD} = \frac{V_{CD}}{I_{AB}} \tag{2-2}$$

$$R_{BC,DA} = \frac{V_{DA}}{I_{BC}} \tag{2-3}$$

とおくと、van der Pauw 法では抵抗率ρ[Ωcm]は次のように表される。

$$\rho = \frac{\pi t}{ln\,2} \cdot \frac{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}{2} \cdot f \tag{2-4}$$

このとき、t[cm]は試料の膜厚である。また、fは試料形状や電極の位置などから生じる不均一性を補正するための係数で、次のように表される。

$$f \approx 1 - \left(\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}\right)^2 \frac{ln2}{2} - \left(\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}\right)^4 \left\{\frac{(ln2)^2}{4} - \frac{(ln2)^3}{12}\right\} \tag{2-5}$$

また、ホール係数は試料に垂直に磁場を加えた状態で電極 AC 間に電流 I_{AC}[A]を流すと、電極 BD 間に生じる電圧を V_{BD}[V]とする。同様に試料に垂直に磁場を加えられていない状態で生じる電圧を V_{BD0}[V]とすると、ホール係数R_H[cm³/C]は次のように表される。

$$R_H = \frac{t}{B} \Delta R_{AC,BD} \cdot 10^8 \tag{2-6}$$

ここで、B[G]は磁場で、$\Delta R_{AC,BD}$[Ω]は次のように表される。

$$\Delta R_{AC,BD} = \left|\frac{V_{BD} - V_{BD0}}{I_{AC}}\right| \tag{2-7}$$

次に、ホール移動度μ[cm²/Vs]は

$$\mu = R_H/\rho \tag{2-8}$$

と表せるので

$$\mu = \frac{2\Delta R_{AC,BD} ln2}{\pi B(R_{AB,CD} + R_{BC,DA}) \cdot f} \tag{2-9}$$

と表せる。また、キャリア密度n[cm^{-3}]はキャリアが電子の場合、次のように表される。

$$n = 1/qR_H \tag{2-10}$$

ここで、q[C]は電子の電荷である。これより

$$n = \frac{B \cdot 10^{-8}}{q \cdot \Delta R_{AC,BD} \cdot t} \tag{2-11}$$

と表せる【2-11】【2-12】【2-13】。

2-6　ZnO 薄膜の光学的特性の評価結果

分光光度計を用いて、ZnO 薄膜の透過率と反射率を測定した結果を以下に示す。

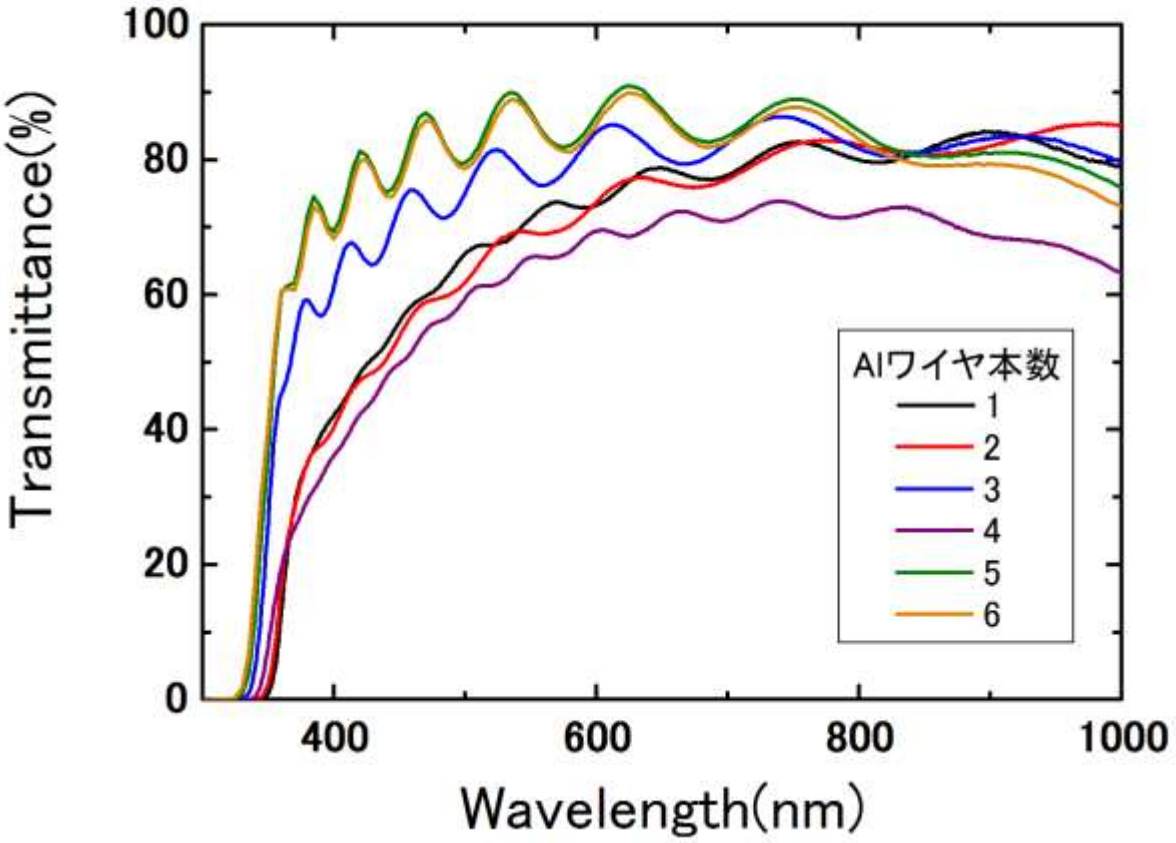


図 2-9：Al ワイヤ本数別透過率

図 2-9 は Al ワイヤ本数別の透過率を示す。縦軸は透過率[%]、横軸は光の波長[nm]である。Al ワイヤ本数が 1、2、4 本の時は透明導電膜の定義である可視光領域(380[nm]～780[nm])で 80[%]以上を得ることができなかった。また、400[nm]付近で透過率が減少しているのは ZnO の光吸収によるものである。

一方、Al ワイヤ本数が 3、5、6 本の時は可視光領域でおおよそ透過率 80[%]以上である。ノンドープ時の透過率より多少透過率の低下がみられたが、これはドープを行っているため結晶性の低下が原因と考える。膜の透明性は結晶性が関係していると言われており、結晶性が良いほど透明性が高い【2-14】。

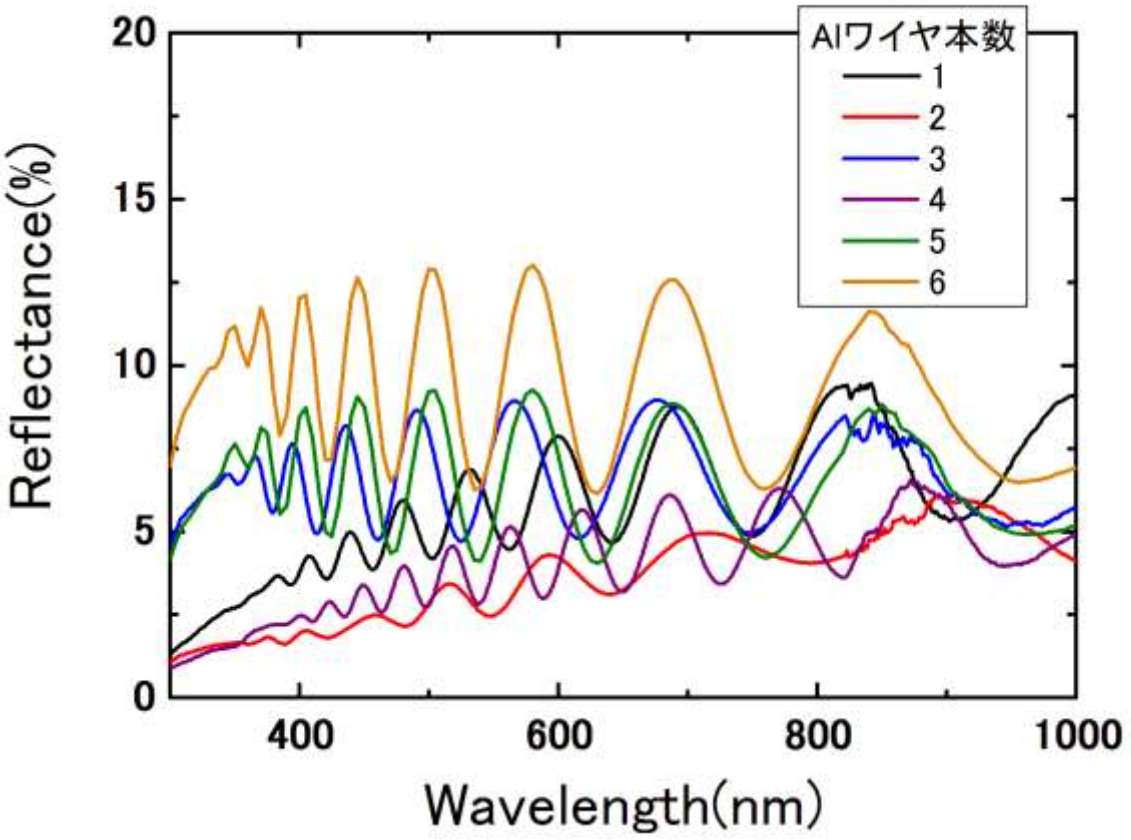


図 2-10：Al ワイヤ本数別反射率

図 2-10 は Al ワイヤ本数別の反射率を示す。縦軸は反射率[%]、横軸は光の波長[nm]である。すべての条件において、可視光領域(380[nm]～780[nm])で目標値である 20[%]以下を得られていることが分かる。透過率が低かった試料は反射率も低いということが分かる。この原因は光の吸収や散乱によるものではないかと考える。透過率・反射率共にリップルが出ているが、これは薄膜と空気、薄膜と基板、もしくは基板と空気の界面における反射光が透過光と干渉しているためであると考えられる。

2-7　ZnO 薄膜の電気的特性の評価結果

ホール効果測定によって得られた、Al ワイヤ別の ZnO 薄膜の抵抗率、キャリア密度、ホール移動度を以下に示す。

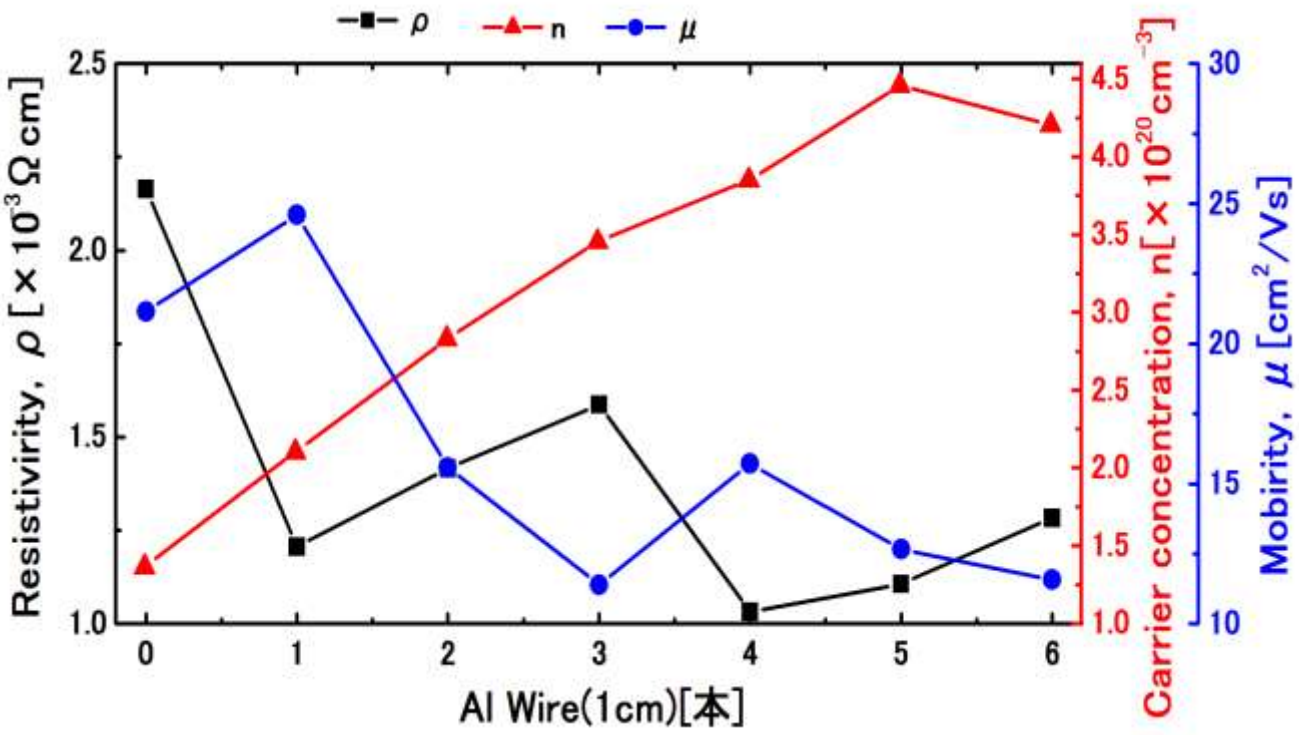


図 2-11：Al ワイヤ本数別抵抗率、キャリア密度、ホール移動度

図 2-11 に Al ワイヤ本数別の抵抗率、キャリア密度、ホール移動度を示す。Al ワイヤの本数が増えると共に抵抗率は下がり、キャリア密度が増加する傾向が見られた。これは Al ワイヤをドープしたことで、期待した通り ZnO 薄膜の抵抗率が下がったためだと考える。また、ホール移動度はキャリア密度とトレードオフの関係にある。これはキャリア密度が高くなるとキャリアが鮨詰め状態となり、移動しにくくなるためだと考えられる。

最も低い抵抗率は Al ワイヤが 4 本の時で、抵抗率：1.03×10^{-3}[Ωcm]を得られた。また、その時のキャリア密度は 3.84×10^{20}[cm^{-3}]、ホール移動度は 15.7[cm^2/Vs]をであった。このことから目標値に最も近い値を得られたのは、Al ワイヤが 4 本の時であると考える。

2-8　まとめ

本章では、ZnO 薄膜を成膜する際に RF マグネトロンスパッタリング法を用いて、導入ガスに Ar と H_2 の混合ガスを使用した。また電気的特性向上のため、成膜時に Al ワイヤを共スパッタリングし、Al ワイヤの本数を変化させた。評価方法は EPMA による定性分析、透過率・反射率測定及び van der Pauw 法によるホール効果測定によって評価した。

EPMA による定性分析より、Al ワイヤの本数の増加と共に Al の割合が増加していることを確認した。作製した試料は O の割合が多くなっていた。この原因として、近年浅いドナー準位の起源が H^+である可能性が指摘されており、スパッタリングガスに H_2 を導入した影響ではないかと考える。

光学的特性においては ZnO 薄膜に Al をドープすることで電気的特性の向上、結晶性の低下によって透過率が下がると思われた。しかし、結果として Al ワイヤを 3、5、6 本で共スパッタリングした際で透明導電膜の定義である透過率 80[%]をおおよそ得られることができた。1、2、4 本に関しては 80[%]を下回る結果となった。これは結晶性の低下だけが原因ではなく、試料作製時・成膜時の個体差や作製過程で安定した試料が作製できていない事も原因ではないかと考える。反射率については本研究室の従来の結果と比較してもほぼ同様の結果が得られた。

電気的特性においては ZnO と Al ワイヤを共スパッタリングすることによって抵抗率の低減を試みた。測定結果をまとめたものを表 2-3 に示す。結果として、Al ワイヤの本数を増やすことで、抵抗率が下がる傾向が得られた。また、キャリア密度は Al ワイヤの本数が増えると増加する傾向が得られた。これより、狙い通りに抵抗率を下げることができたと考える。移動度はキャリア密度とトレードオフの関係にあるため調整は難しい。最も低い抵抗率は Al ワイヤの本数が 4 本の時で、抵抗率：1.03×10^{-3}[Ωcm]を得ることができた。

本章の結果から、本研究の作製条件で最も目標値に近い条件は Al ワイヤが 3～5 本程度であると考える。これは作製過程や個体差を踏まえたためである。安定した試料作製を目指すと共に、Al ワイヤの微調整等の成膜条件を変更することでより高性能の ZnO 薄膜が作製できると考える。

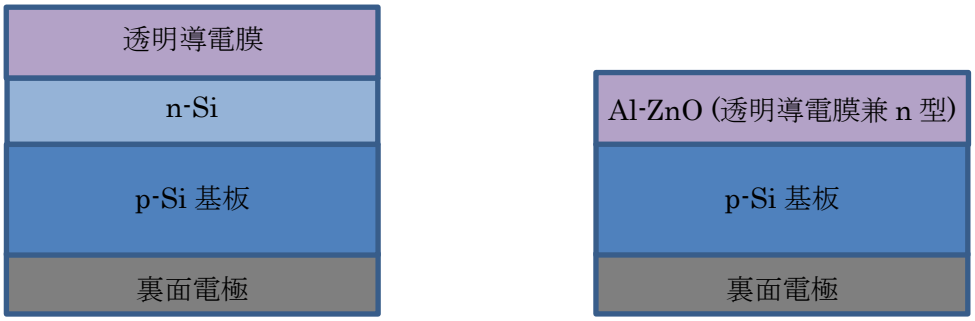
表 2-3：ホール効果測定結果

Al ワイヤ本数	抵抗率[Ωcm]	キャリア密度[cm^{-3}]	ホール移動度[cm^2/Vs]
0	2.16×10^{-3}	1.36×10^{20}	21.1
1	1.20×10^{-3}	2.10×10^{20}	24.6
2	1.41×10^{-3}	2.82×10^{20}	15.5
3	1.58×10^{-3}	3.45×10^{20}	11.3
4	1.03×10^{-3}	3.84×10^{20}	15.7
5	1.10×10^{-3}	4.45×10^{20}	12.6
6	1.28×10^{-3}	4.20×10^{20}	11.5

第 3 章　ZnO/Si 系及び ZnO/SiO_2/Si 系太陽電池の作製及び評価

3-1　はじめに

この章では ZnO 薄膜を用いた太陽電池の作製及び評価について述べる。第 2 章でも述べたとおり、ZnO 薄膜は透明導電膜としての特性と n 型半導体の特性の二つを併せ持つ物質である。そのため、ZnO 薄膜を太陽電池の表面電極兼 n 層として使用することが可能である。したがって、図 3-1(a)に示すような従来の一般的なシリコン系 pn 接合太陽電池より一層分減らすことができ、プロセスの簡略化が可能となる。さらに、シリコンの使用も抑える事が出来るため、コスト削減にもつながる。



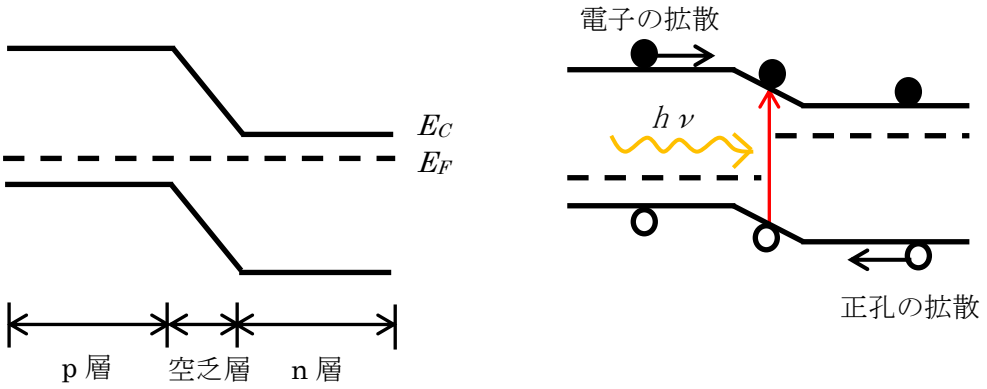
(a)一般的なシリコン系 pn 接合太陽電池　　(b)本研究で作製した太陽電池

図 3-1：太陽電池構造の比較

本研究で作製した太陽電池は第 2 章で作製した ZnO 薄膜と同条件で、太陽電池の表面電極として使用し、基板には p 型 Si を使用した。裏面電極には本研究室では従来 Al を使用していたが、本研究では Al に加え、Ag と Au も使用した。これは Al より低抵抗な金属を使用することで、試料の抵抗を低くなり、性能向上につながると考えたためである。また、一部の作製条件において、n 層と p 層の間に SiO_2 を薄く成膜した。これは本研究室の過去の研究より、n 層と p 層の間に薄く SiO_2 を成膜すると変換効率が向上するという結果を参考にした【3-1】。スパッタリング条件と作製手順は後に記述する。評価は電流-電圧特性、AFM による ZnO 薄膜の表面観察、XRD による ZnO 薄膜の結晶性について行った。

3-1-1　pn 接合太陽電池の発電原理

pn 接合に光を照射すると起電力が発生する。これを光起電力効果という。熱平衡状態では pn 接合のバンド図は図 3-2(a)のようになっている。ここに光を照射すると図 3-2(b)に示すように p 層、空乏層及び n 層でフォトンが吸収され、電子 - 正孔対が生成される。p 層で生成された少数キャリアである電子は pn 接合界面に向けて拡散していく。空乏層端まで拡散してくると、電子は空乏層の強い電界に引かれて n 層へと達する。n 層では電子が多数キャリアであるから、p 層から流れてきた過剰な電子は、すぐに n 層の電極から外部回路に流れだす。同様にして n 層で生成された正孔のうち空乏層端まで達したものは、空乏層の電界によって p 層まで達し、外部回路に流れ出る。生成されたキャリアによる拡散電流とドリフト電流がつり合ったところで定常状態に達する。この状態では、pn 接合は順方向にバイアスされている。このようにして、入射された光を電流に変換することができる【3-2】。



(a)熱平衡状態　　(b)光照射時

図 3-2：光起電力効果

3-2　試料作製

3-2-1　試料作製手順

本研究では太陽電池用の試料を作製する際に、p 型 Si 基板を使用した。作製手順は、まず p 型 Si ウェハーから約 1.15[cm]×2.45[cm]にカットする。カットした p 型 Si 基板をフッ酸の入ったビーカーに入れ、3 分間基板を洗浄する。これは、p 型 Si 基板の表面の酸化層を除去するためである。その後、真空蒸着装置で Si 基板の鏡面ではない方に、Al、Ag、Au のいずれかを蒸着する。蒸着後、p 型 Si 基板と Al のオーミックコンタクトをとるため、マッフル炉で空気中にて 500[℃]で 5 分間アニール処理を施す。Ag、Au についてはアニール処理を行っていない。理由については後ほど記述する。次に、裏面電極部にスピンコーターでレジストを塗布する。これは成膜前に試料をフッ酸処理するのだが、その際に裏面電極を保護するために行っている。そしてフッ酸処理後、RF マグネトロンスパッタリング法を用いて ZnO 薄膜を鏡面側に、表面電極として約 1[μm]になるように成膜する。SiO_2 を成膜する場合、先に SiO_2 を成膜した後に ZnO 薄膜を成膜する。成膜後、AFM による ZnO 薄膜の表面観察をする。次に、レジストをアセトンで除去し、表面と裏面に導線を導電性エポキシ(Chemitronics 社：CW2400)で接着する。接着終了次第、太陽電池特性を測定する。測定方法は後に記述する。最後に XRD による ZnO 薄膜の結晶性の評価を行う。

以下の表 3-1 に SiO_2 のスパッタリング条件と図 3-3 に試料作製過程のイメージ図(p 型 Si 基板)を示す。

表 3-1：SiO_2 のスパッタリング条件

ターゲット	SiO_2
導入ガス	Ar
RF 電力	200[W]
ガス総流量	10[sccm]
ガス圧力	約 0.35[mTorr]
成膜時間	0, 5, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 15, 20[sec]
基板加熱	無

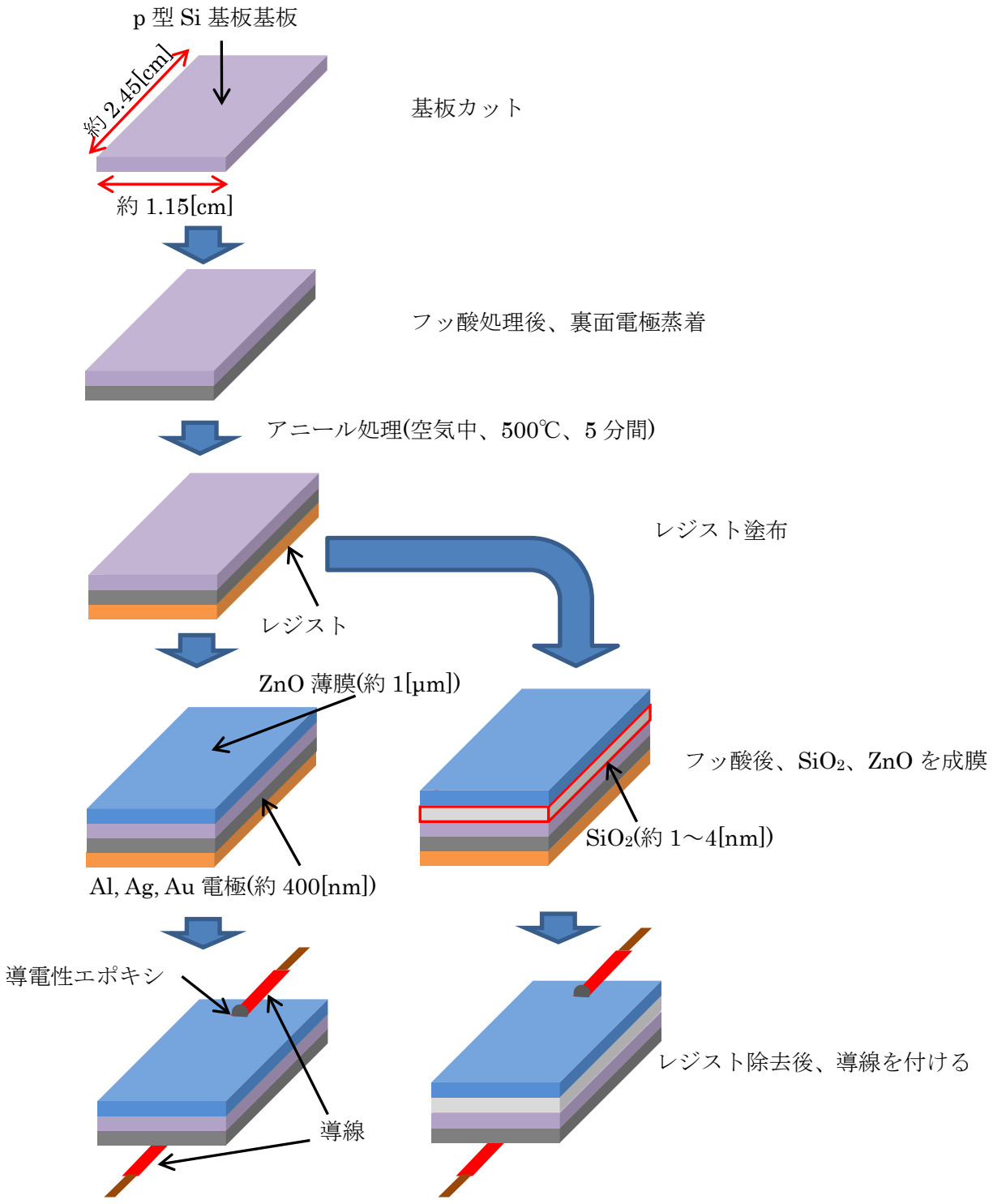


図 3-3：試料作製過程のイメージ図(p 型 Si 基板)

3-2-2　真空蒸着装置

本研究で使用する裏面電極は真空蒸着装置(ULVAC：YH-500A)を用いて成膜した。本装置は図 3-4 のような構造になっている。ガラスベルジャー内にバスケットを設置し、その中に蒸着物を入れる。そして、その真上に試料台を設置する。その時、シャッターはバスケットと試料台の間に設置して閉じた状態にしておく。ポンプによりガラスベルジャー内を真空にし、バスケットに電流を流す。すると、バスケットが放熱してバスケット内の蒸着物が熱せられる。蒸着物が熱により蒸発し始めたら、シャッターを開ける。また、水晶振動膜厚計で膜厚を設定する。水晶振動膜厚計の値の変化によって、蒸着される膜厚が決まる。そのため、水晶振動膜厚計の値が目標値となったらシャッターを閉め、蒸着が完了する。

以下の図 3-4 に真空蒸着装置の構造を示す。

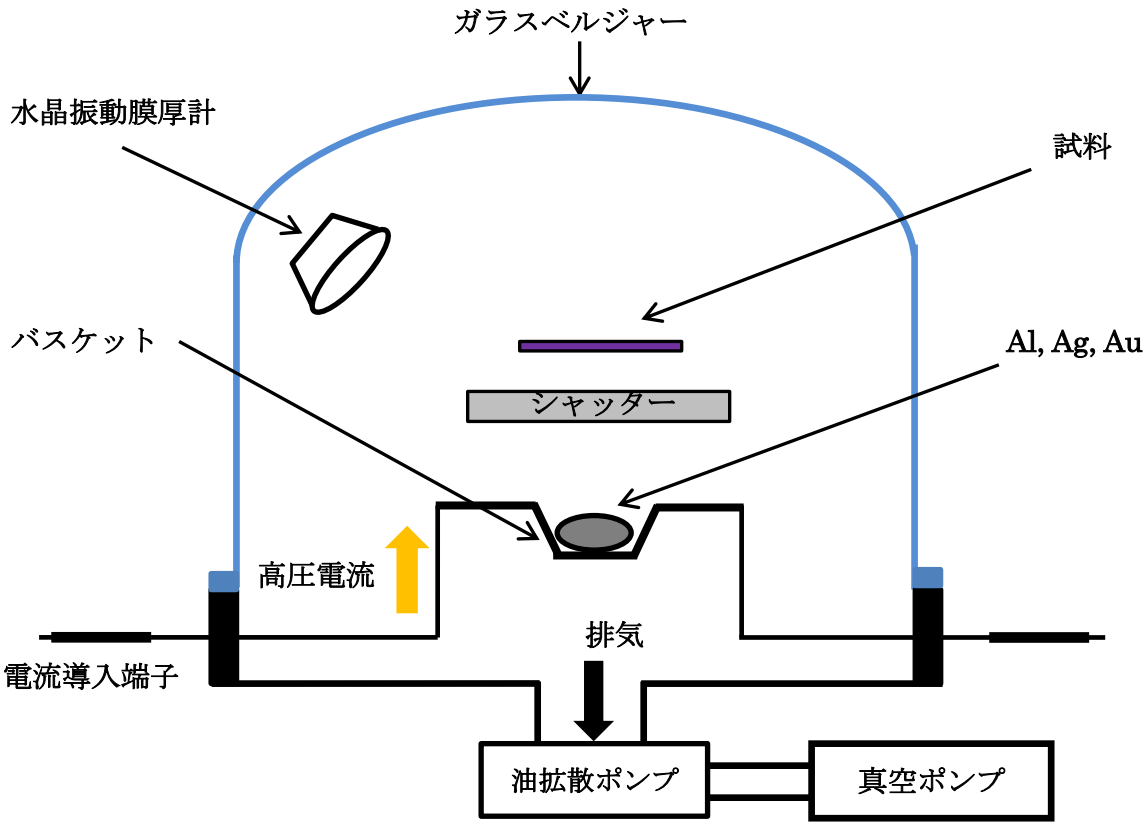


図 3-4：真空蒸着装置の構造

本研究では、Al を裏面電極として約 400[nm]程度成膜した。成膜後、p 型 Si 基板と Al 薄膜との間にオーミックコンタクトを形成するため、マッフル炉を用いて空気中 500[℃]で 5 分間アニール処理を行った。図 3-5 にオーミックコンタクトが取れているかどうかを確認するために電流-電圧特性を測定したグラフを示す。

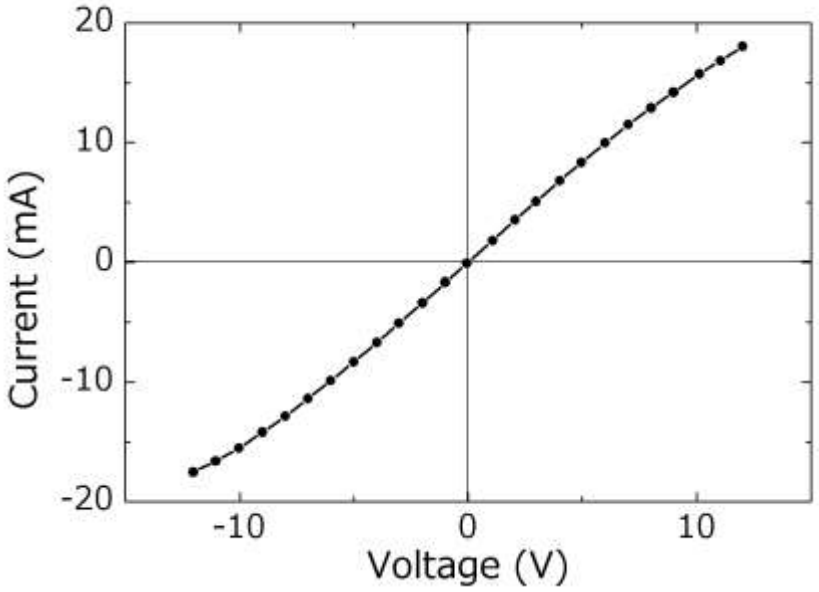
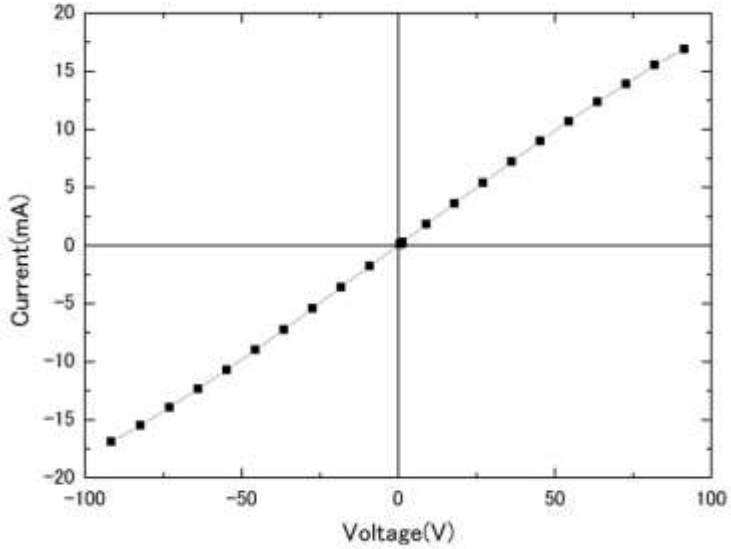


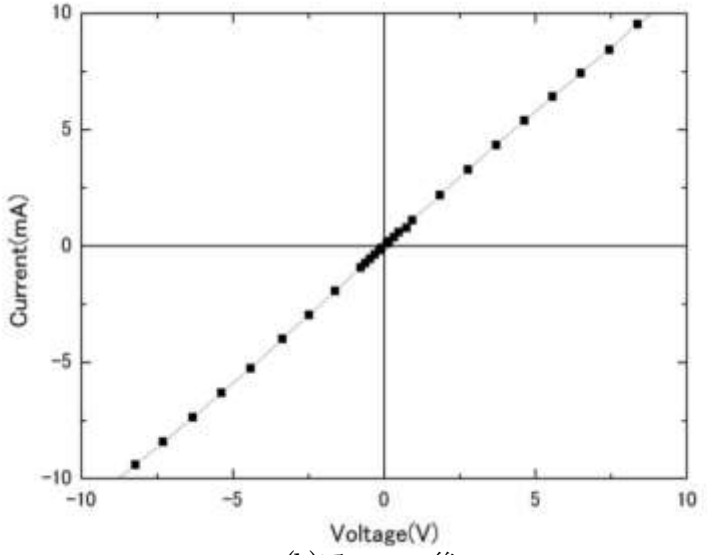
図 3-5：アニール後の p 型 Si 基板と Al 薄膜間の電流-電圧特性

図 3-5 より、電流-電圧特性がほぼ線形となっていることが分かる。この事から p 型 Si 基板と Al 薄膜の間にはオーミックコンタクトが形成されているとした【3-3】。

また、Ag、Au も Al と同様にオーミックコンタクトが取れているかどうかを確認するために電流-電圧特性を測定したグラフを示す。



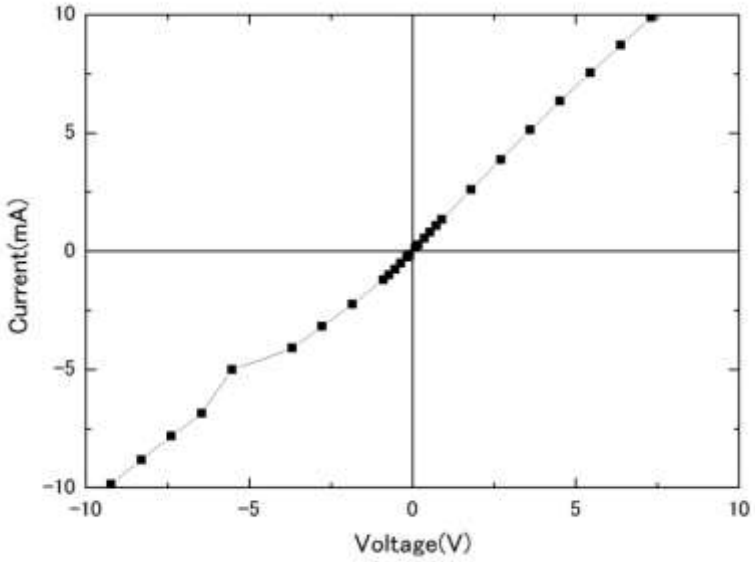
(a)アニール前



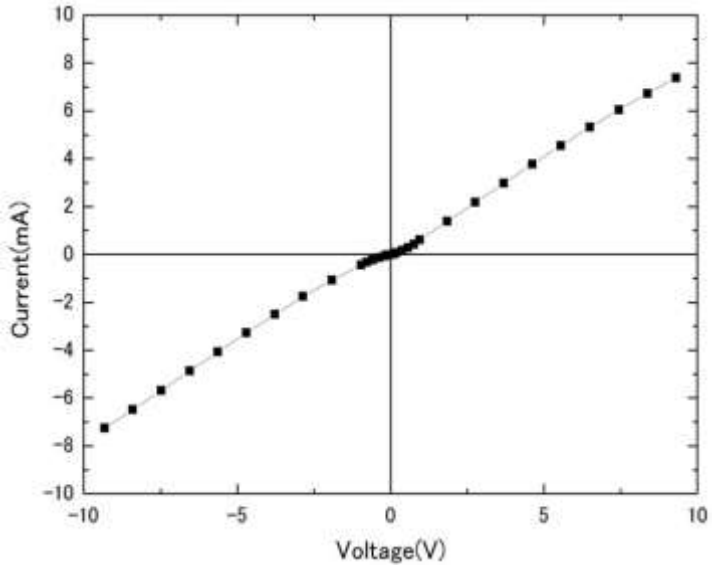
(b)アニール後

図 3-6：p 型 Si 基板と Au 薄膜間の電流-電圧特性

Al と同様に Au 薄膜を真空蒸着し、オーミックコンタクトが取れているか確認のために電流-電圧特性を図 3-6 に示した。グラフより、アニール前とアニール後の両方ともほぼ線形であるので p 型 Si と Au 薄膜の間にはオーミックコンタクトが形成されているとした。このことから、アニール処理の有無はオーミックコンタクトにそれほど影響はないと考える。しかし、アニール後に Au の表面が肉眼でも確認できるほどに歪んでしまっていた。そのため、本研究では Au に対してアニール処理を行わない方針とした。



(a)アニール前



(b)アニール後

図 3-7：p 型 Si 基板と Ag 薄膜間の電流-電圧特性

Al や Au と同様に薄膜を真空蒸着し、アニールを行った試料のオーミックコンタクトが取れているか確認のために電流-電圧特性を図 3-7 に示した。グラフより、アニール前とアニール後の両方ともほぼ線形であるので p 型 Si と Ag 薄膜の間にはオーミックコンタクトが形成されているとした。こちらも Au と同様にアニール処理をしなくてもほぼオーミックコンタクトが形成されていることを確認した。よって、Ag もアニール処理を行わずに試料を作製した。

3-3　太陽電池の評価方法

3-3-1　電流-電圧測定

太陽電池の評価では図 3-8 のような測定系を用いて、電流-電圧特性測定を行った。光源には白熱電球を使用し、パワーメータを用いて光源からの放射強度が 100[mW/cm²]になる位置に太陽電池を光源に対し垂直に設置した。光を当てた時の電圧を可変抵抗の値を変化させて測定した。電流は電圧と抵抗より算出した。以上から、開放電圧・短絡電流・変換効率・FF(フィルファクタ)・最大電力点を算出した。

変換効率は式(3-1)と式(3-2)によって算出した。また、一般的には公称効率によって算出する。公称効率とは太陽光が大気を通過する路程の長さである AM(air mass：通過空気質量)を 1.5、入射光パワーP_{in}を 100[mW/cm²]とし、その環境条件にて負荷条件を変えた場合の太陽放射光エネルギーと最大出力との比を百分率で表したものを正しい変換効率と定義している【3-4】。

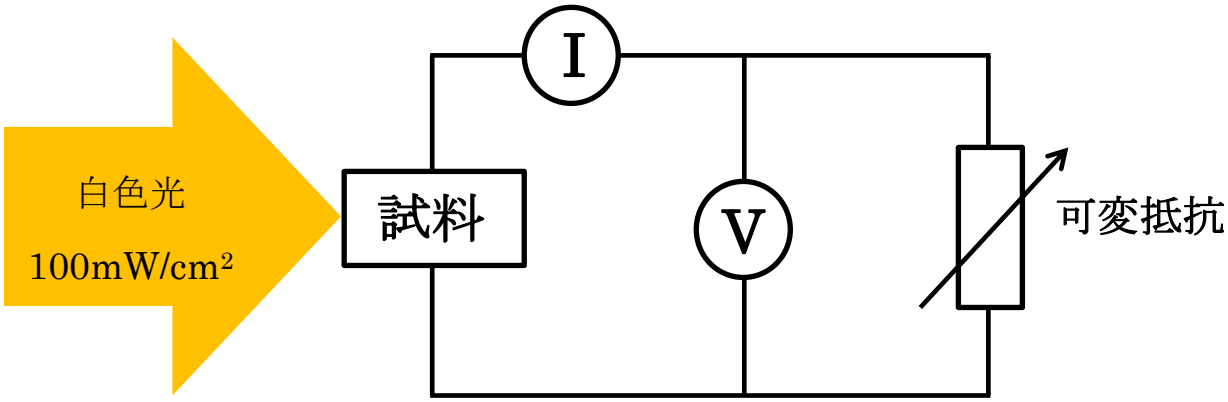


図 3-8：太陽電池変換効率測定系

$$\eta = \frac{\text{短絡電流}I_{SC}[\text{A}] \times \text{開放電圧}V_{OC}[\text{mV}] \times FF}{\text{放射強度}[\text{mW/cm}^2] \times \text{受光面積}[\text{cm}^2]} \times 100 \qquad (3-1)$$

$$FF = \frac{\text{最大出力}P_{max}[\text{mW}]}{\text{短絡電流}I_{SC}[\text{A}] \times \text{開放電圧}V_{OC}[\text{mV}]} \qquad (3-2)$$

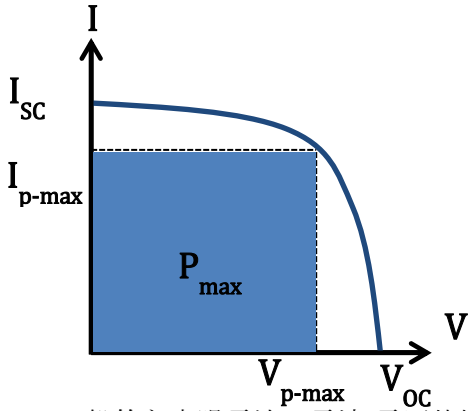


図 3-9：一般的な太陽電池の電流-電圧特性

$I_{p\text{-}max}$, $V_{p\text{-}max}$：最大出力時の電流電圧

3-3-2　AFM(Atomic Force Microscope)による ZnO 薄膜の表面観察

SiO_2 を成膜したことによる ZnO 薄膜の表面の状態を観察するため、AFM(セイコーインスツルメンツ株式会社：NPX100M001 Ver.1.1)を使用して観察した。

AFM とは走査型プローブ顕微鏡(SPM：Scanning Probe Microscope)の一種である。プローブと試料表面間に働く相互作用力(トンネル電流・原子間力・電磁気力等)を検出し、微小領域の表面形状観察や物性分析を行う顕微鏡の総称である。一般に近接する 2 つの物体間には必ず力が作用するため、AFM には試料に対する制約が原理的に存在しない。このため、AFM は走査型トンネル顕微鏡(STM)では観察できない絶縁体表面の構造も超高分解に観察できる装置である。力を検出するカンチレバーは、AFM の分解能に直接寄与する重要な構成要素である。試料表面の構造を高分解に観察するために、探針は非常に鋭くなければならず、理想的には先端が単原子であることが望まれる。また、探針に働く力の変化に敏感に応答し、かつ高速で走査するために、機械的共振周波数を高くする必要がある。現在では微細加工技術によって作られた Si 製や Si_3N_4 製のカンチレバーが実用化されている。カンチレバーの微小変位を検出する変位検出器は、1[Å]以下の変位分解能を有する必要がある変位検出器としては、カンチレバーの背面で反射されるレーザー光の角度変化から、カンチレバーの変位を検出する光てこ方式が多く用いられる【3-5】。

動作原理は図 3-10 に示すように探針を観察する試料表面に接近させると、試料と探針の間に様々な力が働く。これらの力を微小な片持ち梁(カンチレバー)で検出して、探針と試料表面間に働く力が一定になるように制御している。本研究で使用した装置には次の 2 つの観察モードがある。

・コンタクトモード：試料表面に探針を密着させて、試料表面と探針の斥力が一定となるようにカンチレバーのたわみを制御するモード。

・ダンピングモード：一定振幅で周期的に振動する探針を試料表面に近づけ、その振幅の減衰量が一定となるようにカンチレバーと試料表面の距離を制御するモード。

本研究ではコンタクトモードを使用して表面観察を行った【3-6】。

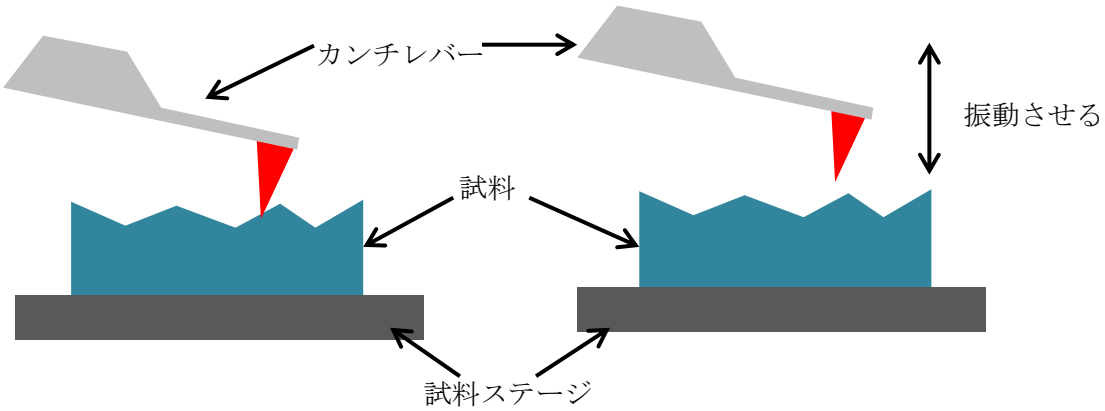


図 3-10：コンタクトモード(左図)とダンピングモード(右図)

3-3-3　XRD(X-ray diffraction)による ZnO 薄膜の結晶性評価

本研究では、作製した試料の結晶性の評価として X 線回折(XRD)装置を用いた。X 線回折装置は、結晶の原子間隔に近い波長の波、すなわち波長が 0.06～0.3[nm]程度の X 線(電磁波)を利用して、結晶材料の構造解析、含まれる結晶相の同定、化学組成定量分析、格子定数の測定、残留応力の測定などを行う装置であり、材料の解析には不可欠な装置である。

X 線解析の原理として、結晶を構成する各原子は、入射 X 線により電子が振動させられることに伴い、入射 X 線と同じ波長の X 線を、各原子を中心とする球面派のように発生する。結晶による X 線の回折現象は、2 以上の散乱 X 線の波を重ね合わせて得られる合成派と入射 X 線の波長との関係で説明できる。2 つの波の位相は、行路差に相当する値の分だけずれているはずである。この値が波長 λ の整数倍であれば強め合い、λ/2 だけずれた値となれば打ち消しあう。この条件を考えるうえで最も重要な法則はブラッグの条件と散乱角である。その基本的な関係図を図 3-11 に示す。ブラッグの条件を使用する場合に、次の 2 つの幾何学的関係が必要となる。

1. 入射 X 線と回折面の法線方向がなす角度は、回折 X 線と法線がなす角度に等しい。
2. 回折 X 線と透過 X 線のなす角度は常に 2θ で、この角度を散乱角と呼ぶ。原子が周期的(面間隔 d)に規則正しく並んだ結晶に対して波長 λ の X 線が入射し、各原子から発生した散乱 X 線波の位相差が λ の整数倍となって十分な強度が観測できる条件、すなわちブラッグの条件は次式で与えられる。

$$2d\sin\theta = n\lambda \tag{3-3}$$

ここで、n は回折の次数と呼ばれ、隣接する結晶面で散乱される X 線の行路差を波長で表した場合の数に等しい。波長 λ と面間隔 d が固定されている場合、n=1,2,3…に対応して回折はいくつかの散乱角 $\theta_1,\theta_2,\theta_3,\cdots$で起こる。ただし、一次の反射(n=1)は隣接する格子面の原子によって散乱された散乱 X 線の位相とは 1 波長分ずれ、関係は結晶のすべての格子面について成立するので、結果的に散乱 X 線はお互いに強め合うように干渉し、ブラッグの条件を満足する方向に回折波を形成する。したがって、式(3-3)を再定義すると次式になる。

$$2d\sin\theta = \lambda \tag{3-4}$$

なお、一般に面間隔 d を持つある結晶面(hkl)からの n 次の回折は、(nh nk nl)面からの 1 次の回折と考えることができる。この考え方は、(nh nk nl)が(hkl)面に平行で n 分の 1 の間隔を持つ結晶面のミラー指数であることと一致する。このような関係から、2θ を回折角と呼ぶことも多い。したがって、(hkl)面に対して入射角 θ で入る波長 λ の X 線は、ブラッグの条件を満たした場合入射 X 線に対して 2θ の方向に回折され、回折方向は、半頂角 2θ(2θ＜90°のとき)、または、半頂角(180°－2θ) (2θ＞90°のとき)円錐の側面方向となる。したがってゴニオメータ(図 3-12)と呼ばれる、入射角と回折角が常に θ と 2θ の関係を保ちつつ連動させる機構を用いた X 線回折装置を用いて、回折角の大きさと回折ピークの強度を測定すれば、結晶構造の解析が可能となる【3-7】【3-8】。

本研究で使用した XRD 装置は RINT2200(Rigaku)である。用いた X 線は CuKα 線で、波長 0.15416[nm]であり、本研究の測定では$20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$の範囲で測定を行った。

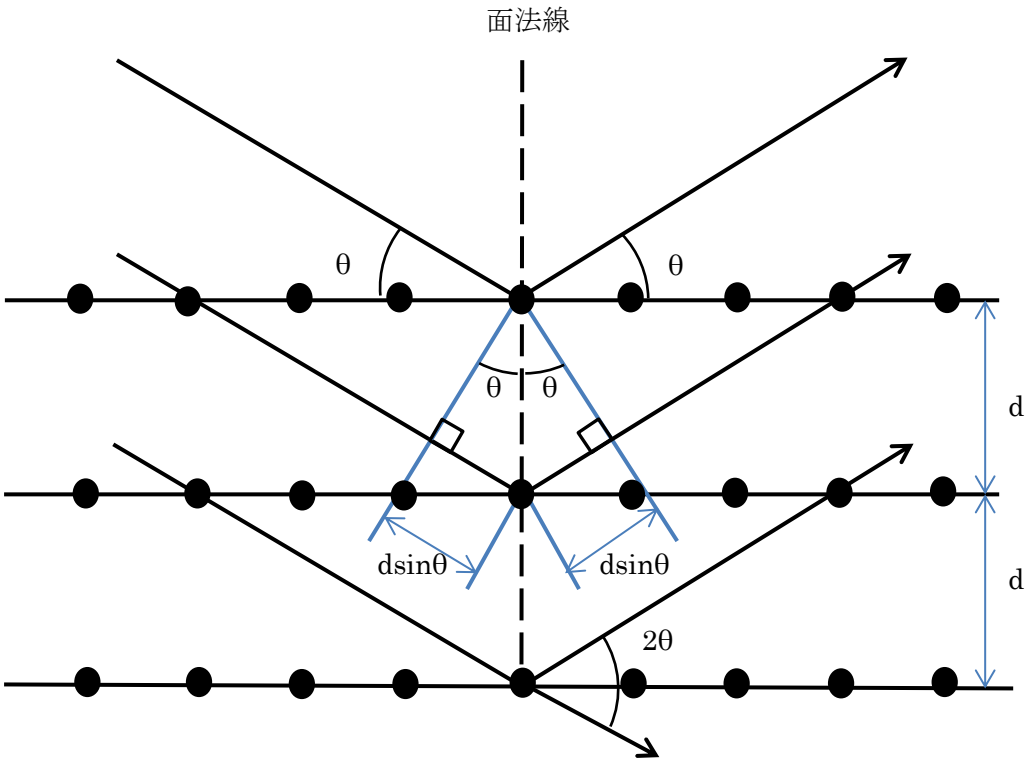


図 3-11：結晶における散乱 X 線の回折条件の説明図

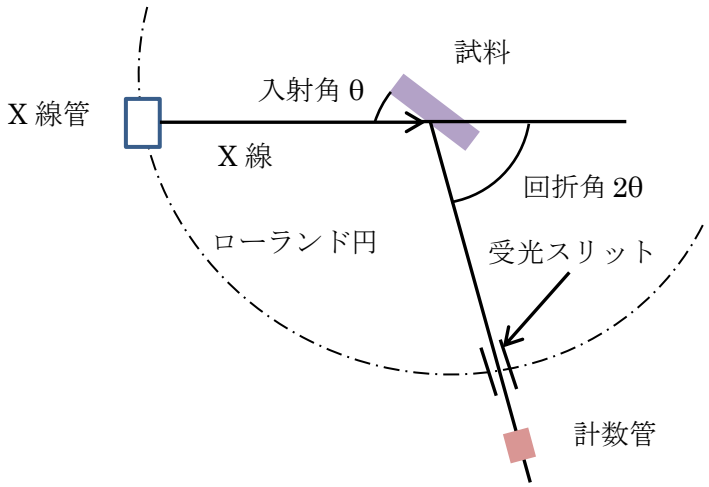


図 3-12：ゴニオメータ

3-4　太陽電池の評価結果

3-4-1　電流-電圧測定結果(Al ワイヤ本数別)

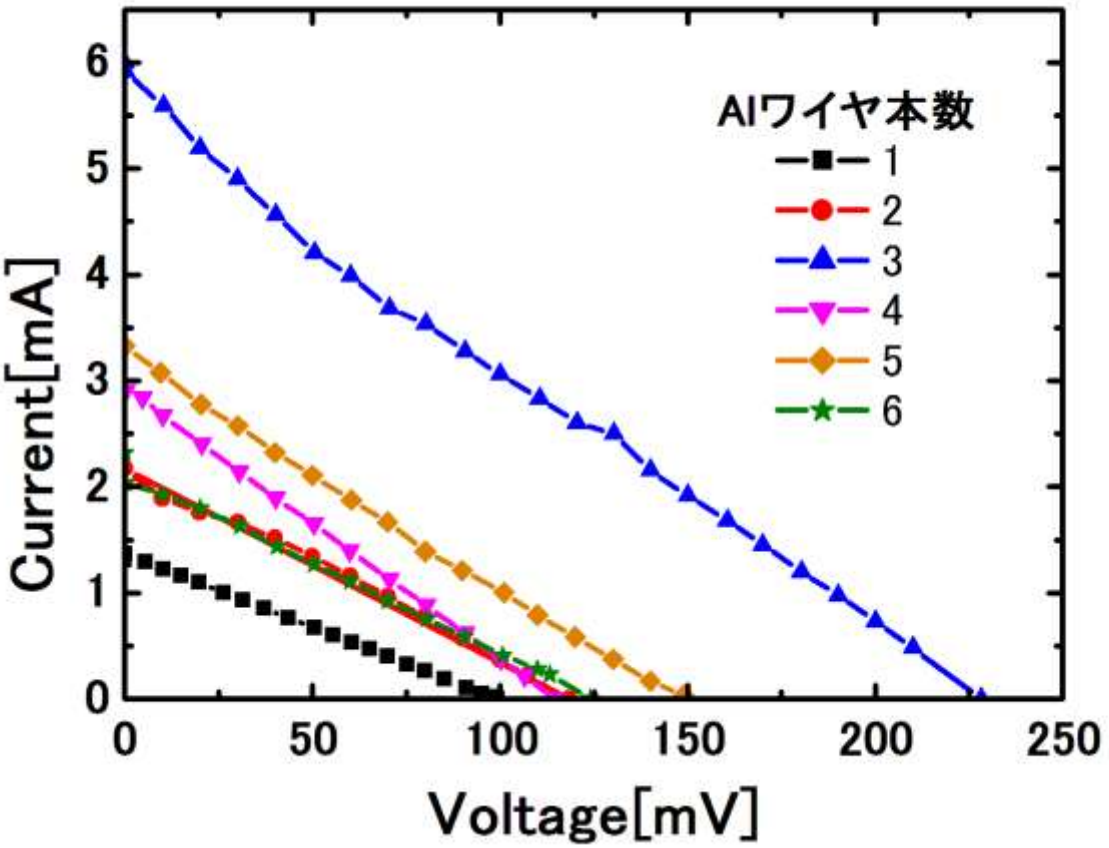


図 3-13：Al ワイヤ本数別電流-電圧特性結果

図 3-13 に Al ワイヤ本数別の電流-電圧特性、図 3-14 に Al ワイヤ本数と変換効率の関係を示す。図より Al ワイヤの本数が増えると比較的、短絡電流と開放電圧が高くなっていることが分かる。これは第 2 章でも述べたとおり、ZnO 薄膜に Al をドープすることで抵抗率を低減することができたためではないかと考える。Al ワイヤが 3 本の時、最も高い変換効率で 1.14×10^{-1}[%]を得られた。また、図 3-9 のような一般的な太陽電池の電流-電圧曲線ではなく、直線的なグラフとなってしまった。この原因として、空乏層領域でのキャリアの再結合、試料の直列抵抗が大きい事や並列抵抗が小さい事が考えられる。直列抵抗の主要要因は太陽電池を構成する半導体材料のバルク抵抗、金属コンタクト及びインターコネクトのバルク抵抗、及び金属コンタクトと半導体の接触抵抗である。並列抵抗は、接合領域の結晶欠陥外因性不純物の析出物の存在下で、太陽電池の端面や非末梢領域周辺の pn 接合を通してリークによって起こる。直列抵抗と並列抵抗の FF への効果を図 3-15 に示す【3-9】。これらを改善することで変換効率の大きな改善が見込めると考える。

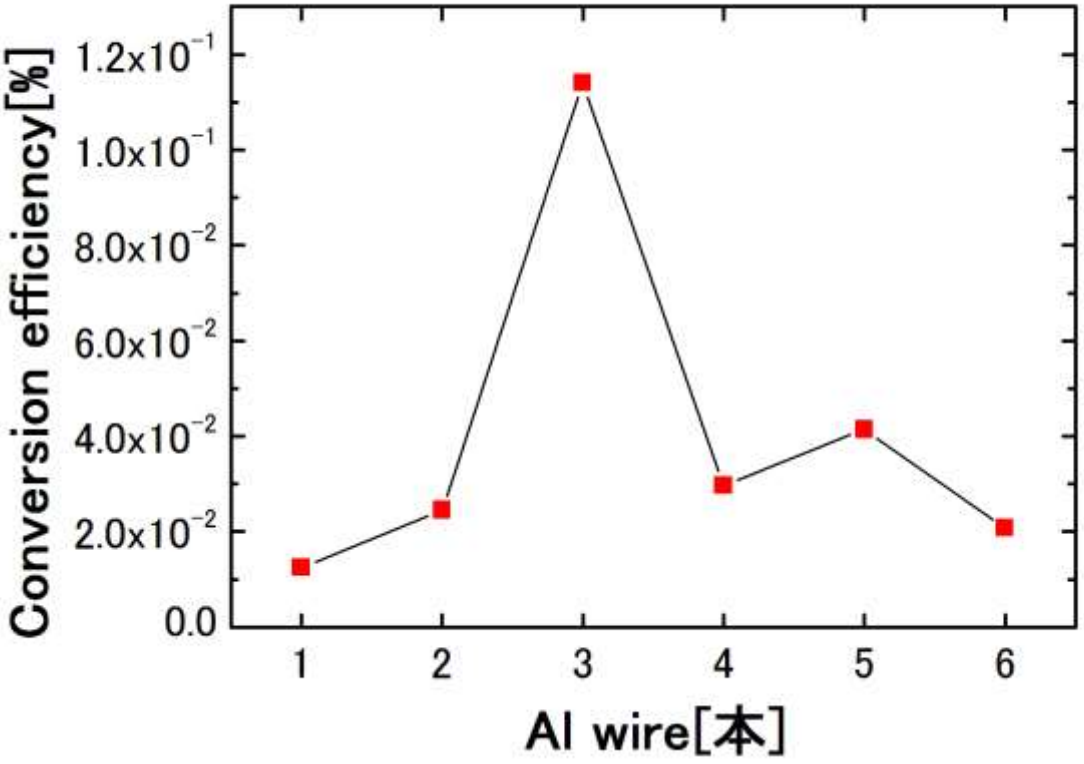
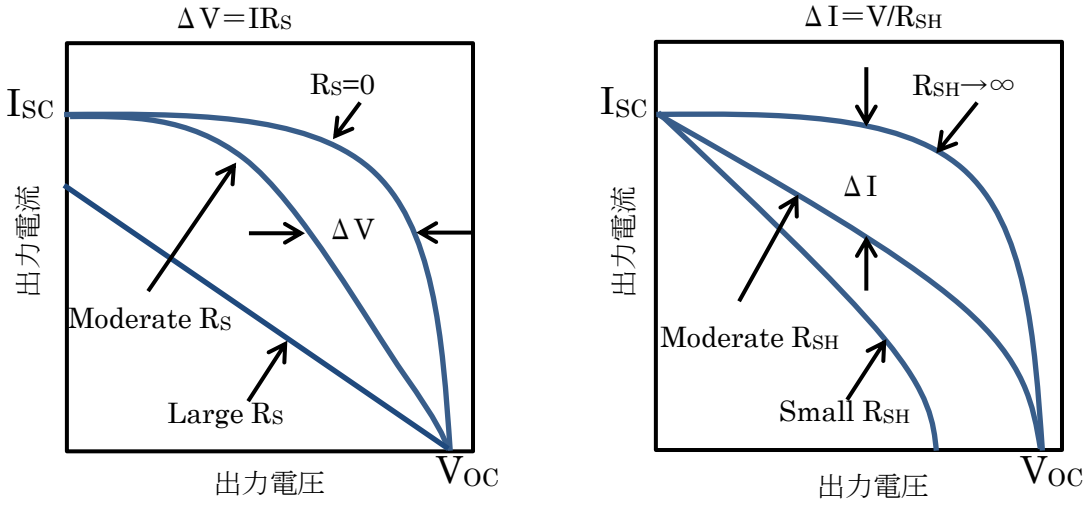


図 3-14：Al ワイヤ本数と変換効率の関係



(b)直列抵抗 R_S の効果　　(b)並列抵抗 R_{SH} の効果

図 3-15：太陽電池の出力特性への寄生抵抗の効果

3-4-2　電流-電圧特性結果(裏面電極別)

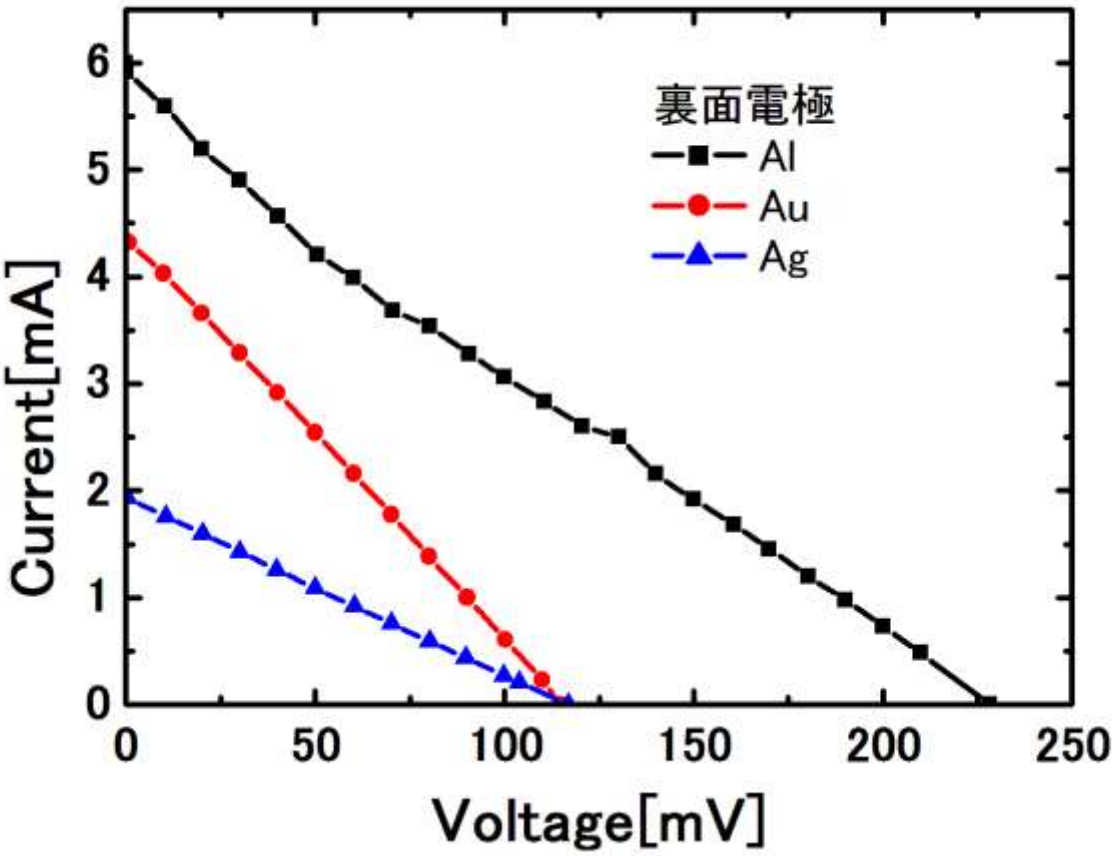


図 3-16：裏面電極別電流-電圧特性(Al ワイヤ 3 本)

表 3-2：裏面電極別変換効率(Al ワイヤ 3 本)

裏面電極	変換効率[%]
Al	1.14×10^{-1}
Au	4.59×10^{-2}
Ag	1.96×10^{-2}

図 3-16 に裏面電極別電流-電圧特性、表 3-2 に変換効率を示す。前述した裏面電極別電流-電圧特性より、Al ワイヤが 3 本の時に最も変換効率が高かったため、Al ワイヤ 3 本の時のみ裏面電極別に比較を行った。裏面電極により、短絡電流、開放電圧に違いが見られた。それに伴い、変換効率においても違いが見られた。それぞれの金属の抵抗率が小さいものから Ag、Au、Al の順である【3-10】。そのため、抵抗率が小さい金属を使用した試料は短絡電流が大きくなるのではないかと考えた。しかし、結果としては真逆となった。この原因として考えられることは、裏面電極のアニールの有無、試料の個体差や作製の再現性、

測定系の信頼性などが挙げられる。アニールに関しては前述したとおり、Au と Ag においてはアニール処理を行っていない。図 3-17 のように表面が歪んでしまうためである。オーミックコンタクトが取れていることは図 3-6、3-7 より確認した。しかしアニール処理を行っている Al と比べて Si 基板との密着性が悪く、試料の抵抗が高くなってしまったのではないかと考える。よってアニール条件を見直す事で改善する可能性がある。

試料の個体差や作製の再現性については、図 3-18 に第 2 章の表 2-1 の ZnO 薄膜成膜条件で Al ワイヤを 3 本の場合の電流-電圧特性である。ほぼ同条件で作製しているのにもかかわらず、短絡電流と開放電圧に大きな差が出ていることが分かる。これは試料作製の際の個体差だけでなく、測定系の信頼性も関係していると考える。試料作製の際にできるだけ個体差が出ないような工夫や作製工程、測定系の見直しが必要であると考える。

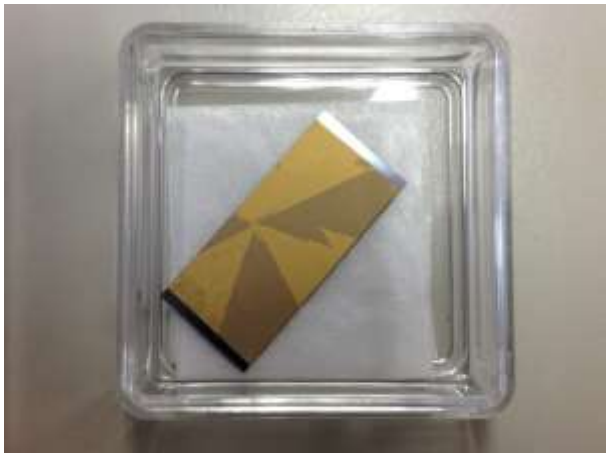


図 3-17：アニール後の Au の表面

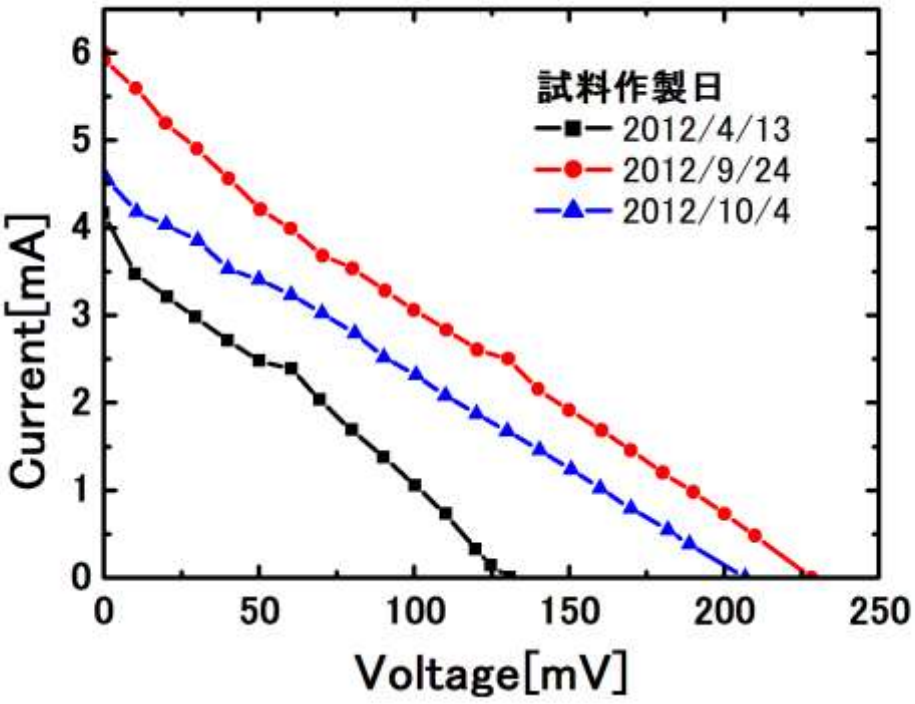


図 3-18：同条件で作製した試料の電流-電圧特性

3-4-3　電流-電圧特性結果(SiO_2成膜時間別)

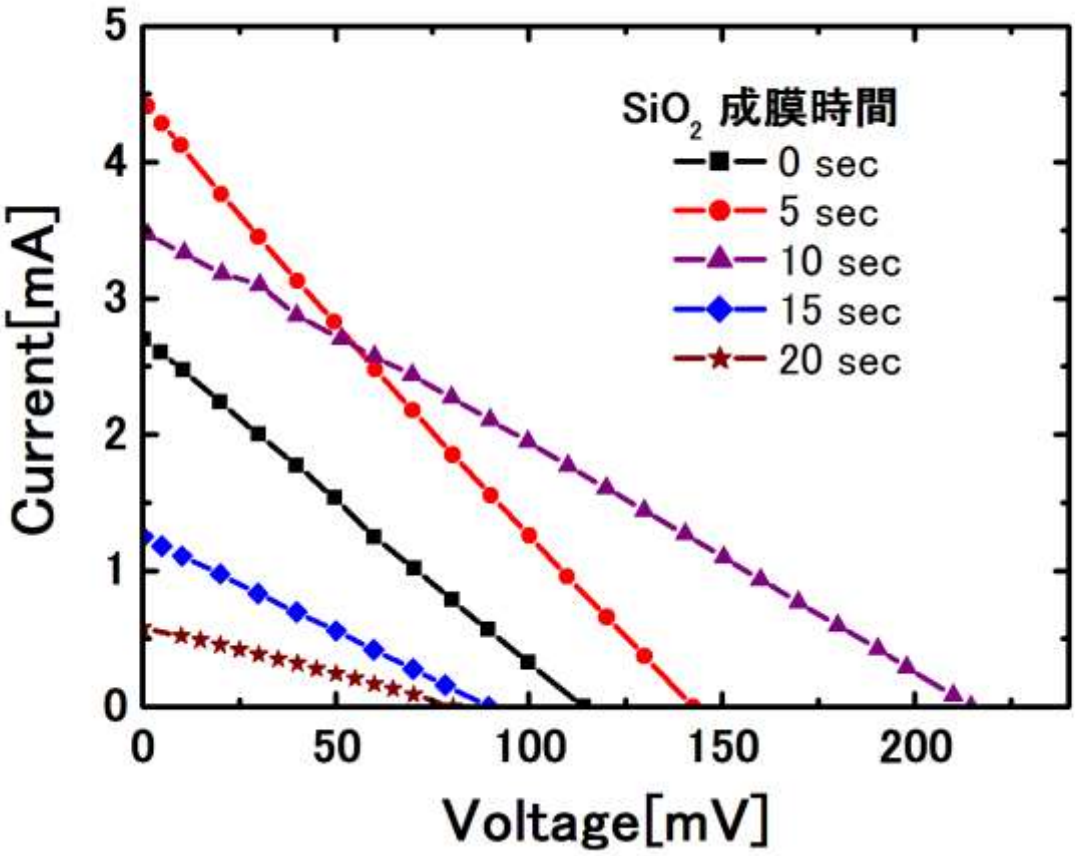


図 3-19：SiO_2成膜時間別電流-電圧特性①

図 3-19 に SiO_2成膜時間別電流-電圧特性①、図 3-20 に変換効率と SiO_2成膜時間の関係、表 3-に変換効率を示す。SiO_2の成膜条件は表 3-1 に示したとおりである。ここでは成膜時間を 0、5、10、15、20[sec]と変化させて作製した。これは SiO_2の成膜時間によってどのような傾向が得られるかを掴むために 5[sec]毎に試料を作製した。なお、SiO_2 のスパッタリングレートは約 0.2[nm/sec]である。また、ZnO 薄膜の成膜条件は第 2 章の表 2-1 に示したとおりである。前述より、Al ワイヤの本数は 3 本が最も変換効率が高かったため、こちらは Al ワイヤ 3 本で試料作製を行った。

結果として、5[sec]から 10[sec]にかけて短絡電流と開放電圧が SiO_2を成膜していない試料より高くなり、15[sec]以降は低くなるという結果が得られた。そのため、変換効率は 5[sec]と 10[sec]が比較的高い値となった。変換効率が最も高かったのはSiO_2の成膜時間が 10[sec]の時で、6.92×10^{-2}[%]を得ることができた。これは SiO_2が i 層もしくはバッファ層のような役割を果たしたためではないかと考える。SiO_2を成膜することで pin 構造になり、これによって空乏層の領域が広がり出力電流の増加が起こったのではないかと考える【3-11】。また、バッファ層については CIGS 太陽電池に利用されているように、スパッタリング時

のプラズマダメージの軽減や膜組成や結晶学的欠陥などの不均質性を保証する効果が得られ、シャントパスを防止できる【3-12】。

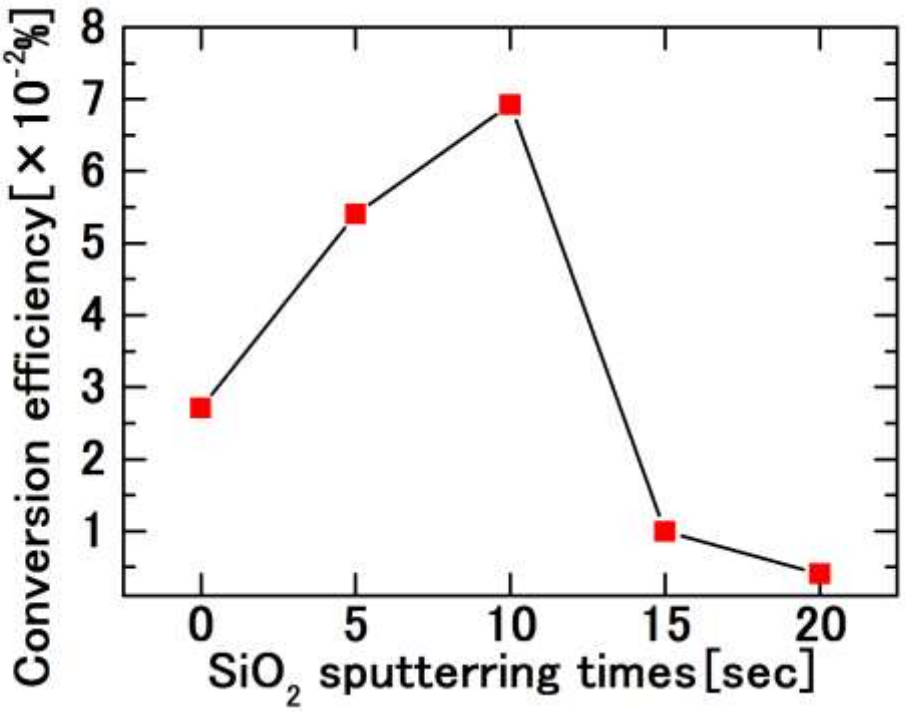


図 3-20：変換効率と SiO_2 成膜時間の関係①

表 3-3：SiO_2 別変換効率①

SiO_2 成膜時間[sec]	変換効率[%]
0	2.71×10^{-2}
5	5.40×10^{-2}
10	6.92×10^{-2}
15	9.94×10^{-3}
20	4.05×10^{-3}

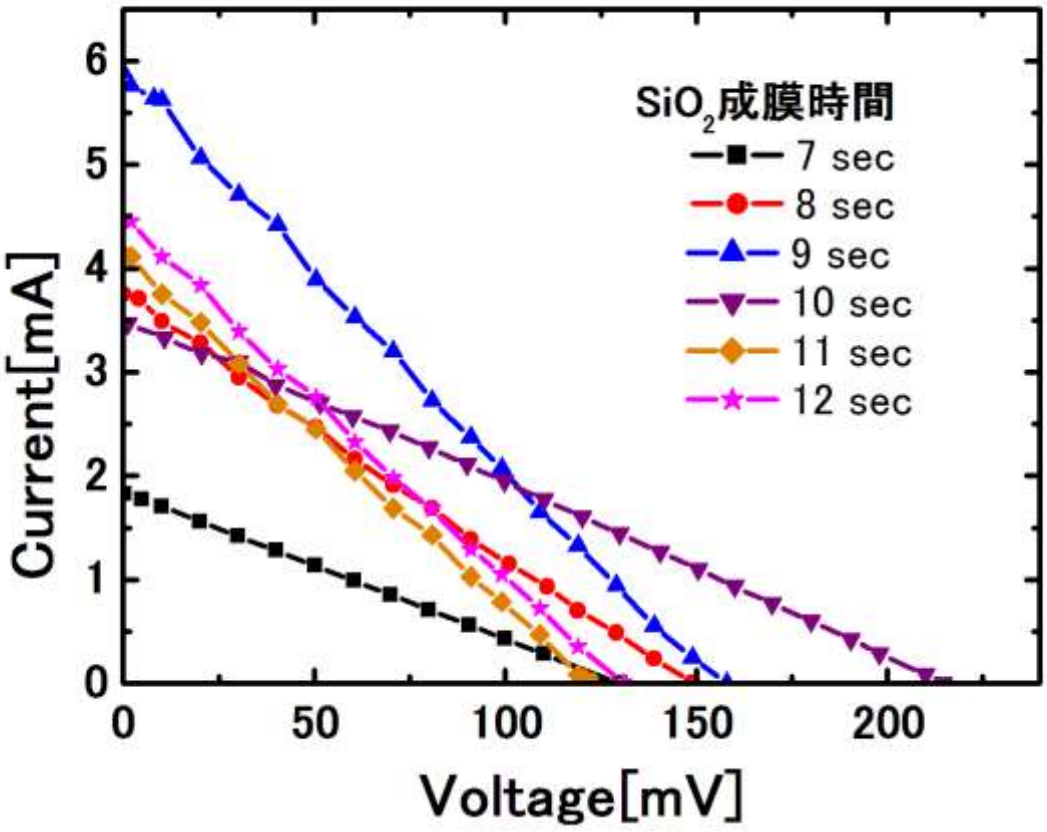


図 3-21：SiO_2 成膜時間別電流-電圧特性②

図 3-21 に SiO_2 成膜時間別電流-電圧特性②、図 3-22 に変換効率と SiO_2 成膜時間の関係②を示す。ここでは成膜時間を 7、8、9、10、11、12[sec]と変化させて作製した。これは前述の図 3-20 より SiO_2 の成膜時間が 10[sec]付近で変換効率のピークがあるのではないかと考えたため、細かく成膜時間を設定した。

結果として、SiO_2 成膜時間が 9[sec]の時に最も高い変換効率で、8.05×10^{-2}[%]を得られた。FF は大きな変化は見られず、直線的な電流-電圧特性となってしまった。変換効率をさらに改善するために、太陽電池表面に周期構造を形成することで変換効率が向上することが確認されている【3-13】。また、反射防止膜やパッシベーションを施すことで太陽電池特性が期待できる【3-11】

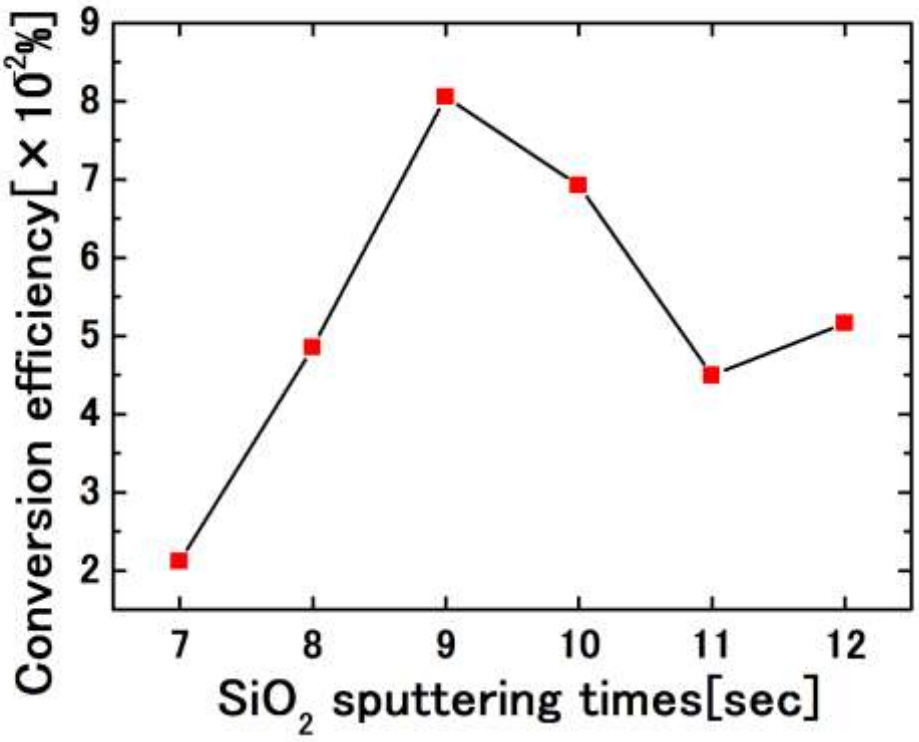


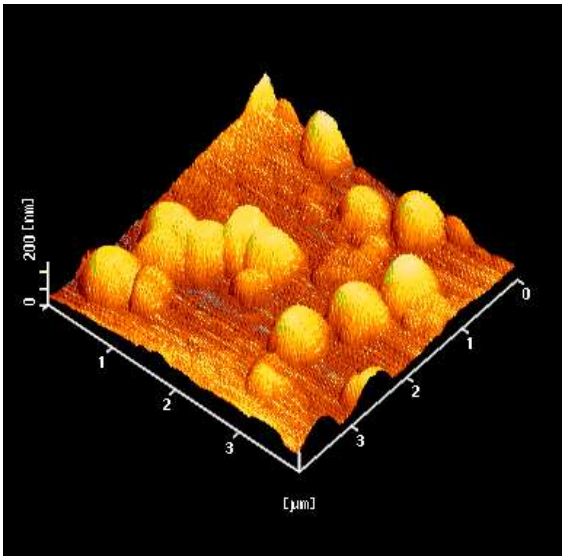
図 3-22：変換効率と SiO_2 成膜時間の関係②

表 3-4：SiO_2 別変換効率①

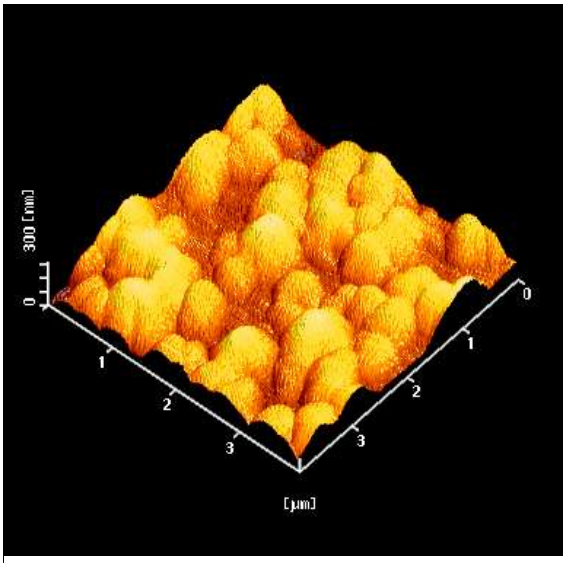
SiO_2 成膜時間[sec]	変換効率[%]
7	2.12×10^{-2}
8	4.85×10^{-2}
9	8.05×10^{-2}
10	6.92×10^{-2}
11	4.49×10^{-2}
12	5.16×10^{-2}

3-4-4　ZnO 薄膜の表面観察結果

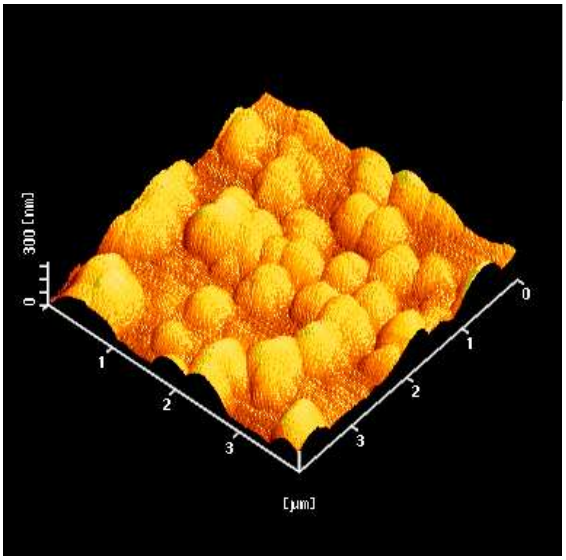
p 型 Si と ZnO 薄膜の間に SiO_2 を成膜することによって変換効率に変化が現れることは前述したとおりである。この変換効率が変化した原因を探るため、ZnO 薄膜の表面観察を AFM によって行った。図 3-23(a)～(j)に ZnO 薄膜の表面観察の結果を示す。



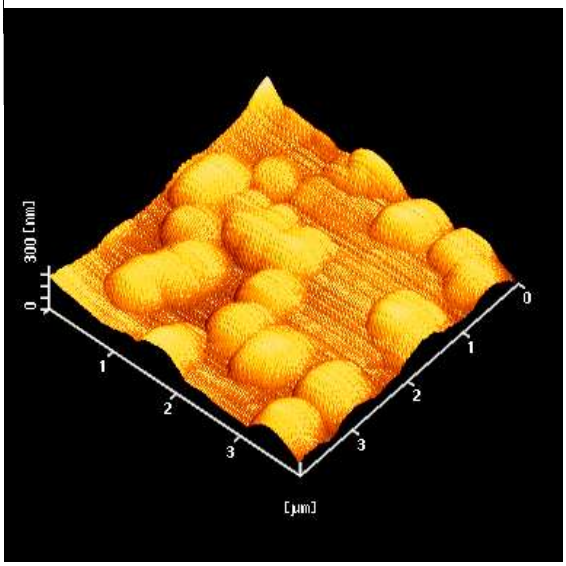
(a)SiO_2 成膜時間：0[sec]



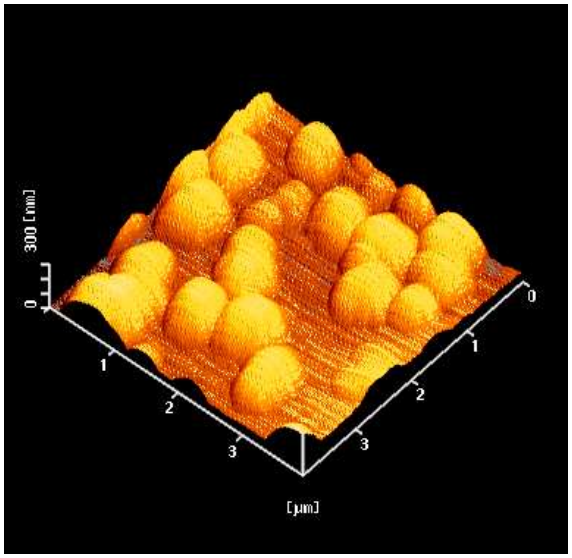
(b)SiO_2 成膜時間：5[sec]



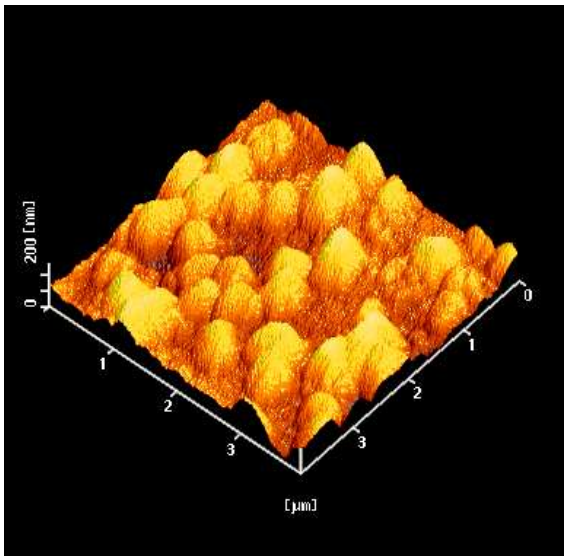
(c)SiO_2 成膜時間：7[sec]



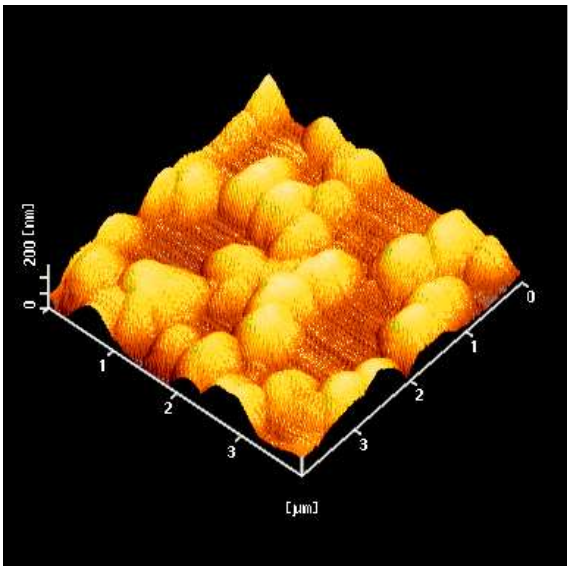
(d)SiO_2 成膜時間：8[sec]



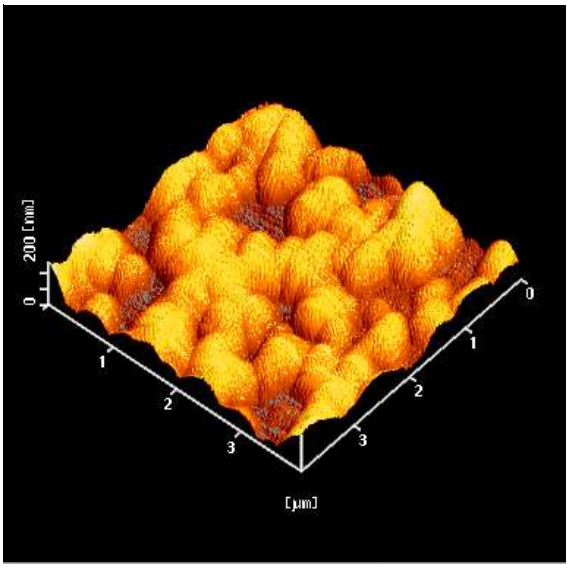
(e)SiO_2 成膜時間：9[sec]



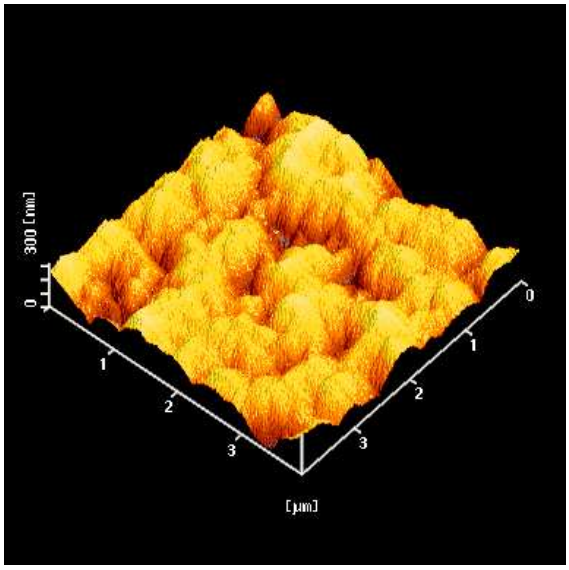
(f)SiO_2 成膜時間：10[sec]



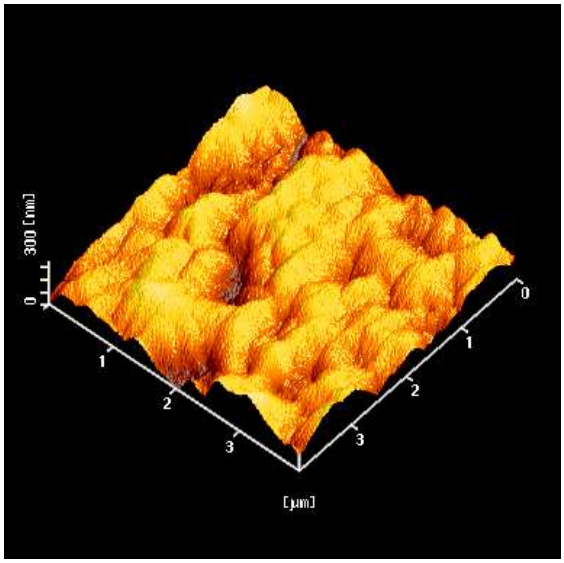
(g)SiO_2 成膜時間：11[sec]



(h)SiO_2 成膜時間：12[sec]



(i)SiO_2 成膜時間：15[sec]



(j)SiO_2 成膜時間：20[sec]

図 3-23：SiO_2 成膜時間別 ZnO の表面画像

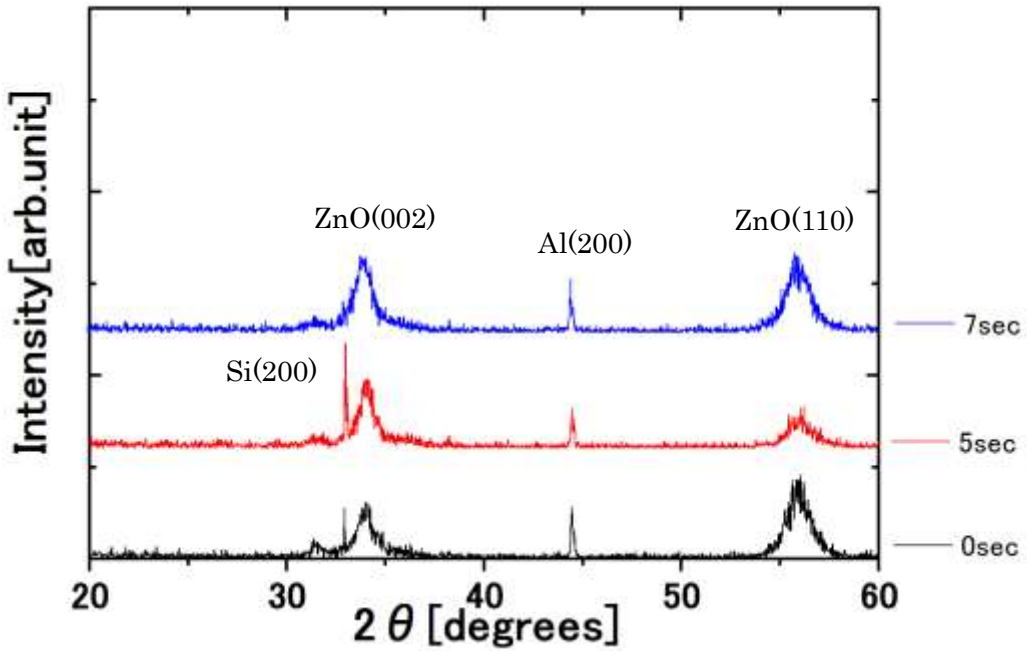
まず図 3-23(a)と(b)を比較すると、SiO_2 成膜時間が 5[sec]の時の方が表面の凹凸が増えていることが分かる。そして SiO_2 成膜時間が増えていくと、だんだんと凹凸が増えてゴツゴツとしてきているように見受けられる。これより、p 型 Si と ZnO 薄膜の間に SiO_2 を成膜することによって ZnO の結晶性が改善されているのではないかと考える。そして結晶性が改善することによって基板内の欠陥が減り、キャリアの再結合が起こりにくくなったのではないかと考える。結晶欠陥や多結晶中の粒界での少数キャリアの再結合の様子を調べるには、EBIC(Electoron Beam Induced Current)法あるいは LBIC(Light Beam Induced Current)法が広く用いられている。ショットキー接合や pn 接合を形成半導体に電子線や光を照射すると接合を介して電流が流れる。欠陥や粒界で少数キャリアが再結合すると、外部に取り出される電流量が減少する。減少の様子を面内で測定して、欠陥の分布や密度、あるいは粒界での再結合の様子を調べことができる【3-9】。

実際に SiO_2 を成膜したことで ZnO 薄膜の結晶性に変化があったかどうかを調べるために XRD 装置を用いて、結晶性の評価を後に記述する。

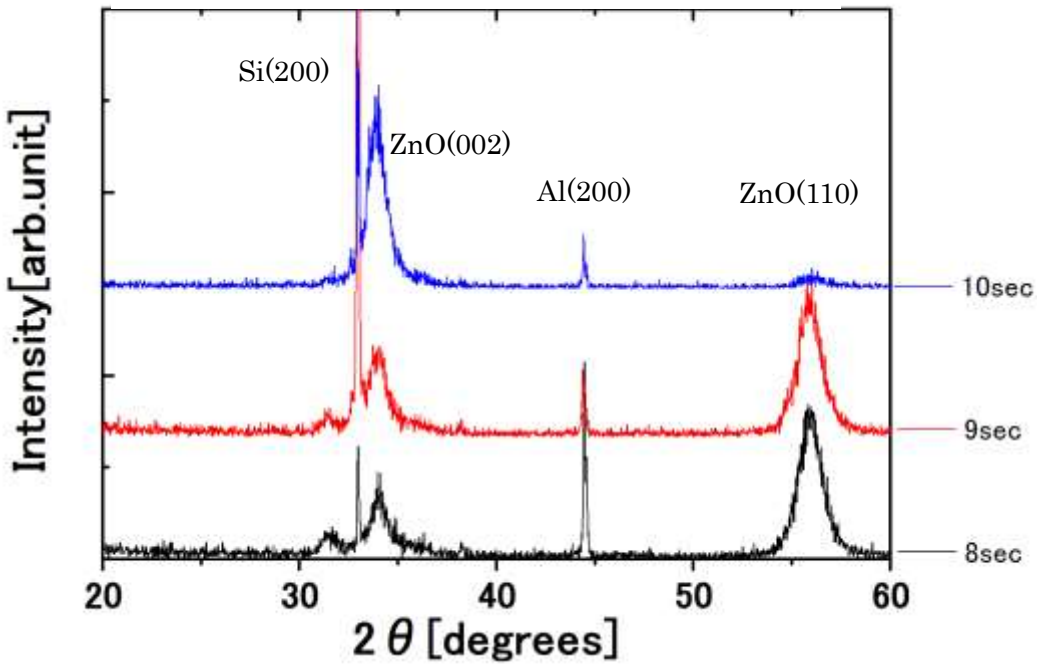
3-4-5　ZnO 薄膜の結晶性評価結果

ZnO 薄膜の表面観察画像より、凹凸が増えていることから ZnO 薄膜の結晶性に変化が起きているのではないかと考え、XRD による ZnO 薄膜の結晶性の評価を行った。

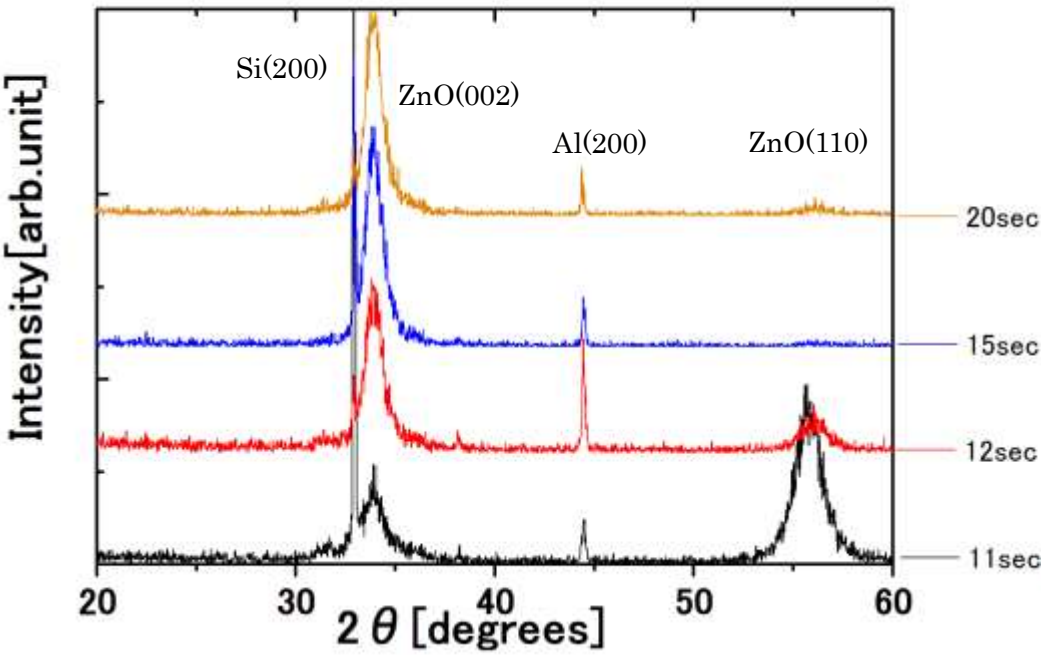
以下の図 3-24(a)～(c)に測定結果のグラフを示す。



(a)0、5、7[sec]の時



(b)8、9、10[sec]の時



(c)11、12、20[sec]の時

図 3-24：XRD 測定結果

図 3-24 のミラー指数は参考文献をもとに記述した【3-14】【3-15】。図より ZnO(002)のピークが SiO_2 の成膜時間が長くなにつれて、比較的大きくなっていることが分かる。このことから、SiO_2 を p 型 Si 基板と ZnO 薄膜の間に成膜することで ZnO 薄膜の結晶性の改善に効果があるのではないかと考える。また、変換効率との比較をすると 10[sec]は比較的 ZnO(002)のピークが高いが、9[sec]はそれほど高くないことが分かる。ZnO 薄膜の結晶性向上が変換効率の向上につながる可能性もあるが、太陽電池の i 層のような役割をしている可能性もあると考える。SiO_2 の効果についてはまだ分からないことが多く、今後明らかにしていくことが課題であると共に、性能向上の糸口をつかめるのではないかと考える。

3-5　まとめ

本章では､第 2 章で作製した ZnO 薄膜と同条件で､太陽電池の表面電極として使用した。また裏面電極には本研究室では従来 Al を使用していたが、Al に加え、Ag と Au も使用した。さらに、p 型 Si 基板と ZnO 薄膜の間に SiO_2 の成膜を行った。評価はそれぞれ電流-電圧特性の測定を行った。加えて、SiO_2 を成膜した試料については AFM による ZnO 薄膜の表面観察と XRD による ZnO 薄膜の結晶性評価を行った。

結果として、Al ワイヤの本数を 1～6 本と変えた試料を作製した場合、Al ワイヤの本数を増やすことによって短絡電流・開放電圧の向上が得られた。それに伴い、変換効率も向上した。最も高い変換効率は Al ワイヤの本数が 3 本の時で、1.14×10^{-1}[%]を得られた。これは本研究室の従来の変換効率で最も高い変換効率である。さらなる向上のために FF の改善が必要であると考える。

次に、裏面電極に Al、Au、Ag の 3 種類使用して試料の作製を行った場合、裏面電極に Al を使用した時に最も高い変換効率となった。従来、裏面電極には Al を使用しており、より抵抗率の低い金属を使用することで太陽電池特性が向上すると考えた。しかし、期待した結果は得られなかった。この原因は、Au、Ag にアニール処理を行っていないためではないかと考える。オーミックコンタクトが取れていることは確認したが、p 型 Si 基板との密着性が悪くて接触抵抗が高くなったのではないかと考える。

SiO_2 の成膜時間を変えて試料を作製した場合の変換効率と SiO_2 成膜時間との関係をすべての成膜時間について載せたものを図 3-25 に示す。図からわかるように SiO_2 成膜時間が 9[sec]でピークが来て、それ以降は下がるという傾向が得られた。このことから、SiO_2 を成膜することで変換効率の向上につながると考える。

そして、この要因を探る一つの方法として AFM による ZnO 薄膜の表面観察を行なったところ、SiO_2 成膜時間が増えると ZnO 薄膜表面の凹凸が増えていることが確認できた。これより、ZnO 薄膜の結晶性が向上したのではないかと考えたため、XRD による ZnO 薄膜の結晶性評価を行った。結果をまとめたものを図 3-26 に示す。ZnO 由来の(002)のピーク強度が SiO_2 を成膜した事で高くなっていることが確認できた。以上より、SiO_2 が ZnO 薄膜の結晶性の向上に寄与し、結果として変換効率の向上につながっている可能性があると考える。詳しい要因と SiO_2 の効果を解明することで、さらなる変換効率の向上につながると考える

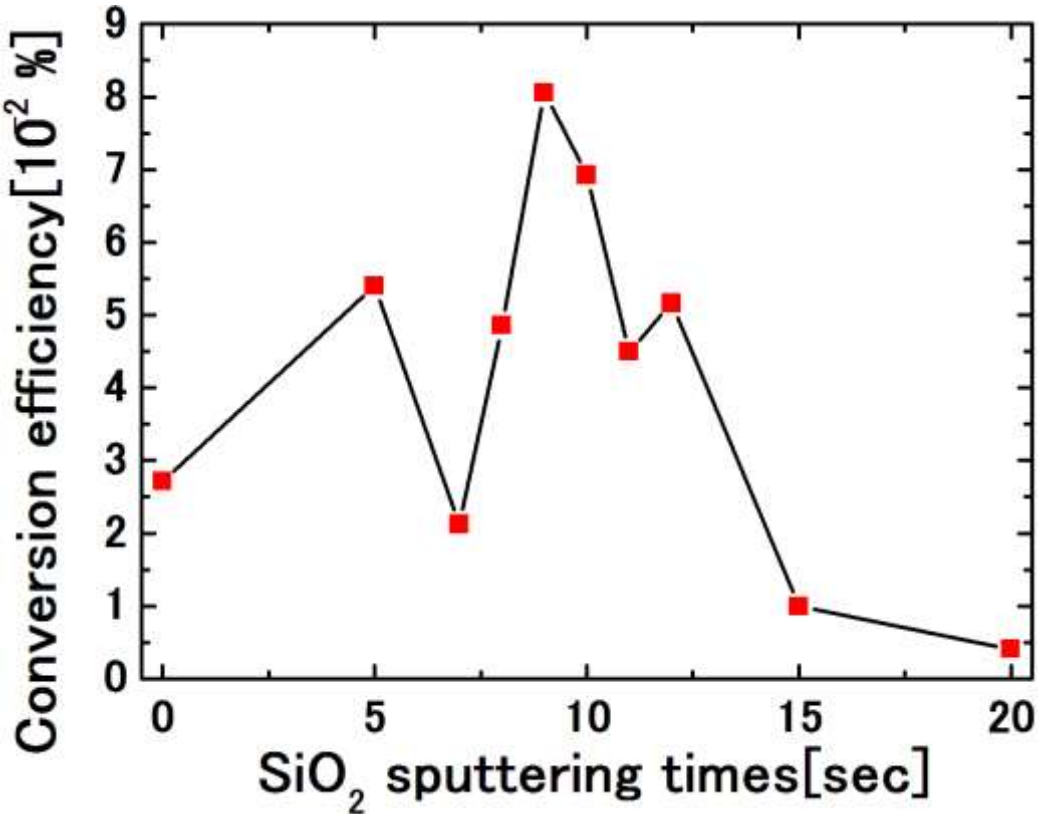


図 3-25：変換効率と SiO_2 成膜時間の関係(まとめ)

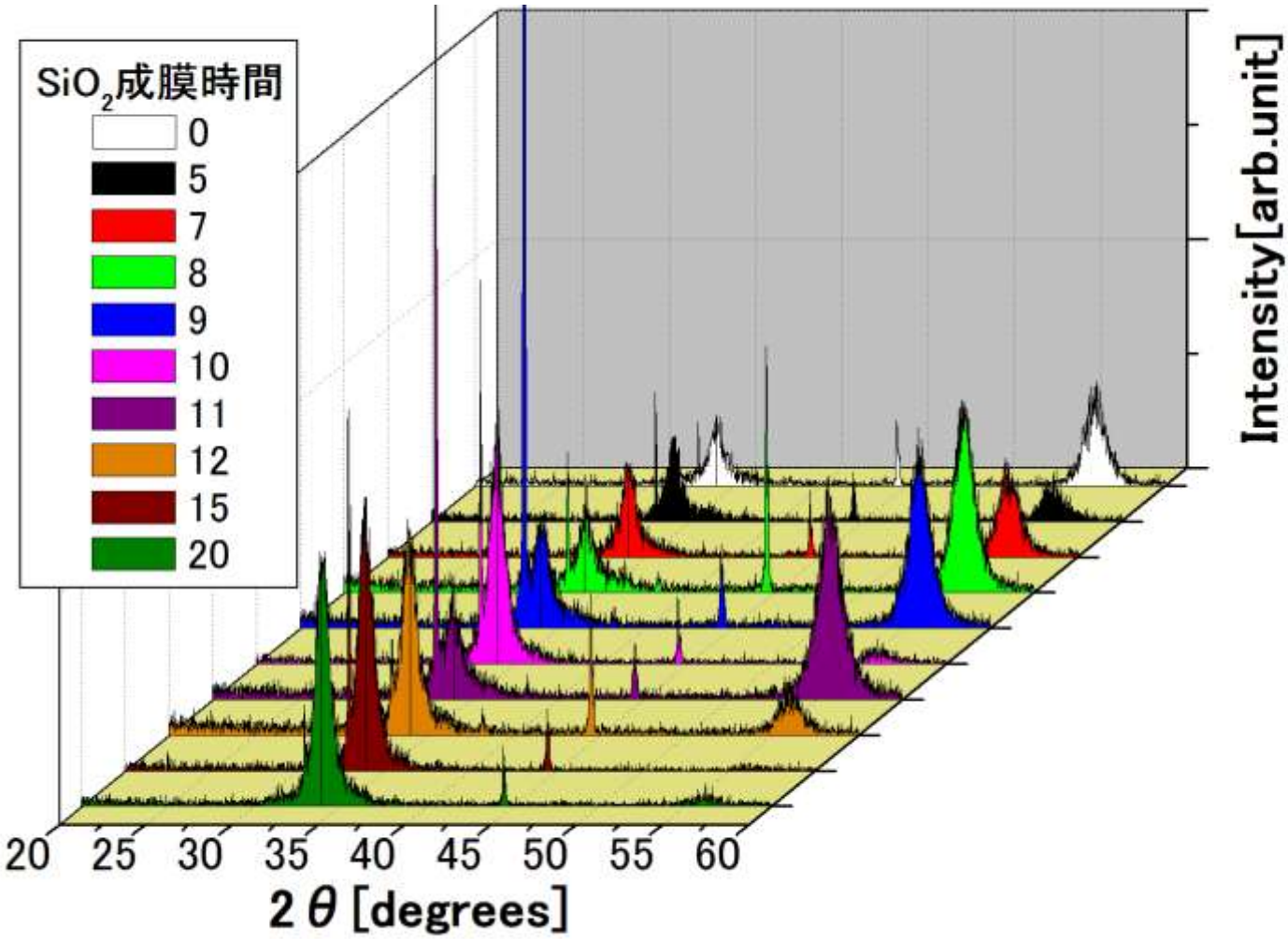


図 3-26：XRD 測定結果(まとめ)

4 章　結言

本論文では、RF マグネトロンスパッタリング法を用いて、成膜条件や作製条件を変えて ZnO 薄膜の作製及び ZnO 薄膜を透明電極兼 n 層として用いた太陽電池の作製を行った。ZnO 薄膜としては、光学的特性及び電気的特性について評価を述べてきた。また、ZnO 薄膜を透明電極兼 n 層として用いた太陽電池としては、電流-電圧特性及び変換効率の評価を述べてきた。

光学的特性については、ZnO 薄膜に Al をドープしたことで従来の ZnO 薄膜より透過率はやや低下したが、おおよそ 80[%]を得ることができた。反射率は従来とほぼ同様、10 数[%]を得ることができた。結晶性を改善することで安定した透過率が得られると考える。そのために、基板加熱やアニール処理をすることが必要であると考える。

電気的特性においては、ZnO 薄膜に Al をドープしたことで抵抗率を低減することができた。また、Al ワイヤの本数を増やすと、抵抗率が低下し、キャリア密度が高くなり、ホール移動度は低下するという傾向が得られた。キャリア密度とホール移動度はトレードオフの関係であると考えられる。Al ワイヤが 4 本の時に最も低い抵抗率：1.03×10^{-3}[Ωcm]を得ることができた。その時、キャリア密度は 3.84×10^{20}[cm^{-3}]、ホール移動度は 15.7[cm^2/Vs]であった。抵抗率は本研究室で最も低い数値を得ることができた。さらに成膜条件を変更することで、より電気的特性の向上が可能であると考える。

電流-電圧特性及び変換効率については、Al ワイヤ本数別、裏面電極別、SiO_2 成膜時間別の 3 つに関して作製及び評価を行った。Al ワイヤ本数別においては Al ワイヤ本数を増やすことで比較的高い短絡電流と開放電圧を得ることができた。最も高い短絡電流と開放電圧及び変換効率が得られたのは Al ワイヤが 3 本の時であった。この時、短絡電流：6[mA]、開放電圧：228.3[mV]、変換効率：1.14×10^{-1}[%]を得ることができた。この変換効率は本研究室で最も高い数値である。また、裏面電極に Al・Au・Ag の 3 種類使用した場合においては、裏面電極に Al を使用した場合が最も高い変換効率であった。従来、裏面電極には Al を使用していた。そこで、より低抵抗な金属を使用することで短絡電流の増強を期待したが、期待した結果は得られなかった。この原因として、Au と Ag にはアニール処理を行っていないためではないかと考える。そのため、p 型 Si 基板との密着性が悪く、接触抵抗が高くなってしまったためではないかと考える。また、SiO_2 を p 型 Si と ZnO 薄膜の間に薄く成膜すると変換効率の向上が見られた。傾向として、SiO_2 の成膜時間が 9[sec]の時でピークを迎え、以降下がるという傾向が見られた。

また、SiO_2 を成膜することによる効果を探るために ZnO 薄膜の表面観察及び結晶性の評価を行った。結果として、ZnO 表面の凹凸が SiO_2 成膜時間と共に増加していることが確認できた。また、ZnO の結晶性が向上していると考えて結晶性の評価を行い、ZnO 薄膜由来の(002)のピークの増強を確認した。以上より、SiO_2 を成膜することで ZnO 薄膜の結晶性

につながり、変換効率の向上にもつながる可能性が考えられる。

全体として、ZnO 薄膜に Al をドープすることで透明電極としての性能及び太陽電池の性能の向上につながることが分かった。さらに、SiO_2 を p 型 Si 基板と ZnO 薄膜の間に成膜することで ZnO 薄膜の結晶性改善になる可能性があることが分かった。今後、さらなる性能向上のために ZnO 薄膜の抵抗率をさらに下げ、太陽電池の FF 低下の原因を探り、改善することが必要であると考える。

謝辞

本研究を行うにあたり、研究を行う環境を与えてくださり、終始適切かつ丁寧な御助言・御指導をして下さった三浦健太准教授ならびに花泉修教授に心より感謝いたします。研究に対する考えや姿勢、発表に関しての御指導をいただき大変多くのことを学ばせて頂きました。

本研究を行うにあたり、沢山の専門知識、研究に対する的確な御指摘や研究を円滑に進めるために研究設備・備品においてサポートをして頂いた加田渉助教ならびに野口克也技術専門職員に心より感謝いたします。

本研究を行うにあたり、ホール効果の測定装置を貸して下さり、お忙しい中、本論文の審査をして頂いた伊藤和男准教授に心より感謝いたします。

同研究グループの学部 4 年の樫村圭亮氏、松本央士氏には、同研究グループに修士 1 年がいないため研究設備の使い方や研究知識を次々と教えて、大変であった部分もあったかもしれません。しかし研究に対し真摯に取り組み、お互いに様々な意見を交わし、サポートし合い、研究に励むことができたこと、そして研究室の生活においても楽しい日々を送ることができたことに非常に感謝しております。

三浦研究室ならびに花泉研究室の修士 2 年の皆様には学部 4 年から 3 年もの間、研究に対して意見交換や相談し、研究室の生活だけでなく私生活においても充実した日々過ごすことができたことに非常に感謝しております。また、修士 1 年ならびに学部 4 年の皆様も親しく接して頂き、研究室を盛り上げ、楽しく過ごすことができたことに非常に感謝しております。

最後に、有意義な学生生活を送れるよう終始支え続けて下さった家族に心より感謝いたします。

本研究は多くの方々の御指導、御助言のもとに行われたものであり、様々な面で御協力を頂いた関係者諸氏に改めて感謝し、御礼申し上げます。

参考文献

【1-1】佐田 正之“電気エネルギー概論”pp.28～pp.29 オーム社

【1-2】資源エネルギー庁エネルギー白書 2010
“http://www.enecho.meti.go.jp/topics/hakusho/2010/index.htm”

【1-3】東京電力ホームページ
“http://www.tepco.co.jp/nu/fukushima-np/outline/2_1-j.html”

【1-4】日本学術振興会 透明酸化物光・電子材料第 166 委員会“透明導電膜の技術”
pp.113, pp.168

【1-5】高野 祐樹“太陽電池用 ZnO 透明導電膜の光学的特性に関する研究”
群馬大学 平成 22 年度卒業論文

【2-1】森田 涼介“スパッタリング法を用いた ZnO 系薄膜太陽電池の作製とその性能向上に関する研究”群馬大学 平成 24 年度卒業論文

【2-2】高野 祐樹“ZnO/Si 系光起電力デバイスの作製と評価に関する研究”
群馬大学大学院 平成 24 年度修士論文

【2-3】澤田 豊“透明導電膜”pp.6～8

【2-4】日本学術振興会 透明酸化物光・電子材料第 166 委員会“透明導電膜の技術”
pp.211～212

【2-5】金本 直弘“スパッタリング法による ZnO 薄膜の作製及び太陽電池への応用に関する研究”群馬大学 平成 23 年度卒業論文

【2-6】副島 啓義“電子線マイクロアナラシス-走査顕微鏡、X 線マイクロアナライザ分析法-”pp.3～28, pp.57～63 日刊工業新聞社

【2-7】山本哲也、高知工科大学総合研究所 マテリアルデザインセンター、“第 1 原理電子構造計算が推進役を果たす酸化亜鉛透明導電膜の研究開発”

【2-8】A.F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan and C.G. Van de Walle：Phys. Rev., B61(2000)

【2-9】C.G. Van de Walle：Phys. Rev. Lett., 85, 1012(2000)

【2-10】島津製作所ホームページ
“http://www.an.shimadzu.co.jp/uv/support/faq/op/solid.htm”

【2-11】河東田 隆“半導体評価技術”pp.221～225

【2-12】L.J. van der Pauw“A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape”Philips Res. Rept.13-1, pp.1～9 (1958)

【2-13】庄野 克房“半導体技術-上”pp.105～108

【2-14】日本学術振興会“薄膜ハンドブック”pp.491

【3-1】井上 雅人“ZnO 薄膜を用いた光学素子に関する研究”
群馬大学 平成 21 年度卒業論文
【3-2】松澤 剛雄、高橋 清、斉藤幸喜“電子物性”pp.96～97
【3-3】菊地 秀輔“Si 系材料を用いた光学素子の作製と評価に関する研究”
群馬大学大学院 平成 23 年度修士論文
【3-4】高橋 清、小長井 誠“アモルファス太陽電池”pp.141
【3-5】森田 清三“走査型プローブ顕微鏡最新技術と未来予測”pp.15 丸善株式会社
【3-6】セイコーインスツルメンツ株式会社“NPX100M001 Ver.1.1 取扱説明書”
【3-7】早稲田 嘉夫、松原 英一郎、篠田 弘造“演習 X 線構造解析の基礎 必修例題とその解き方”pp.62～63 内田老鶴圃
【3-8】中澤 達夫、藤原 勝幸、押田 京一、服部 忍、森山 実“電気・電子材料”
pp.128, 132～133 コロナ社
【3-9】山口 真史、M.A.グリーン、大下 祥雄、小島 信晃“太陽電池の基礎と応用 シリコンから有機・量子ナノまで”pp93～94, pp.123 丸善株式会社
【3-10】社団法人 日本金属学会“改訂 4 版 金属データブック”pp.13 丸善株式会社
【3-11】小長井 誠、山口 真史、近藤 道雄“太陽電池の基礎と応用”
pp.74, pp.83, pp.192 培風館
【3-12】中田 時夫“CIGS 太陽電池の基礎技術”pp.93～94
【3-13】横田 潤一“周期構造の応用による光起電力デバイスの高効率化に関する研究”
群馬大学大学院 平成 24 年度修士論文
【3-14】L. G. Berry, R. M. Thompson“X-RAY POWDER DATE FOR ORE MINERALS：THEPEACOCK ATLAS”pp.171
【3-15】B.D. Cullity“Elements of X-RAY DIFFRACTION SECOND EDITION”
pp.507, pp.516